

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.т.н., профессор **Садаков О.С.**,

д.т.н., профессор **Сапожников С.Б.**,

д.т.н., профессор **Чернявский А.О.**

Серия основана в 2009 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».

Подписной индекс 29211 в объединенном каталоге «Пресса России».

Периодичность выхода – 2 номера в год.

СОДЕРЖАНИЕ

Математика

ПЧЕЛИНЦЕВ М.В., СКОРКИН Н.А. Геометрический смысл метода Ньютона	4
ЯПАРОВА Н.М. Об оптимальности метода Тихонова нулевого порядка на некоторых классах корректности	13

Механика

КЛЕБАНОВ И.И., ГИНЧИЦКИЙ Н.Н. Уравнение состояния трехмерной системы частиц с N -ступенчатым потенциалом взаимодействия	21
---	----

Физика

БРЫЗГАЛОВ А.Н., КАБИЛОВ Н.Ф., АХМЕТШИН К.Ф. Электрооптические свойства кристаллов молибдата гадолиния с примесью неодима	25
БРЫЗГАЛОВ А.Н., КОЛОТИЛОВ А.В., АКимова В.М. Зависимость совершенства и излучательной способности кристаллов рубина от термодинамических условий выращивания	29
БРЫЗГАЛОВ А.Н., ФАЛЬКОВА О.Н., АХМЕТШИН К.Ф. О самоорганизации и профилировании кристаллов кварца в условиях неравновесной термодинамики	35
ВОРОНЦОВ А.Г. Моделирование зарождения и роста металлических наночастиц в процессе конденсации из пересыщенного пара	39
ВЯЗОВЦЕВ А.В., КРАВЕЦ Н.С., ЧЕБОТАРЕВ С.С., БЕСПАЛЬ И.И., КУВШИНОВ А.М., ЕВСЮКОВ С.Е., ГРИБОВ И.В., МОСКВИНА Н.А., КУЗНЕЦОВ В.Л., ПЕСИН Л.А. Особенности спектров электронной эмиссии продуктов радиационной карбонизации поливинилиденфторида	45
ГОЛОВНЯ О.А., КОРЕНЧЕНКО А.Е., БЕСКАЧКО В.П. Влияние магнитного поля на процессы нелинейного спин-апа и спин-дауна в цилиндре конечных размеров	52
ЗАКИРЬЯНОВА Г.Т., КОВАЛЕВА Л.А., НАСЫРОВ Н.М. Исследование процессов тепло-массопереноса и динамики расслоения эмульсии при воздействии электрических полей	59
ИВАНОВ Ю.Ф., КОНОВАЛОВ С.В., СТОЛБОУШКИНА О.А., ГРОМОВ В.Е. Влияние электрического потенциала на поверхность разрушения алюминия при ползучести	66
КУВШИНОВ А.М., ПЕСИН Л.А., КУЗНЕЦОВ М.В., ГРИБОВ И.В., МОСКВИНА Н.А., КУЗНЕЦОВ В.Л., ЕВСЮКОВ С.Е. Исследование механизмов радиационной карбонизации поливинилиденфторида на основе анализа кинетических параметров	72
МАЛЫЦЕВ И.В., МИРЗОЕВ А.А. Вязкость жидкого железа: молекулярно-динамический расчет с потенциалом погруженного атома	79
ПЕТРОВ Ю.В., ГУРЕВИЧ С.Ю. Лазерная генерация волн Лэмба в ферромагнитной металлической пластине	84
ПЫЗИН Г.П., УШАКОВ В.Л., РЕЧКАЛОВ В.Г. Измерение радиусов кривизны лежащих капель воды в процессе их испарения методом интерферометрии	87
ПЫЗИН Г.П., УШАКОВ В.Л., РЕЧКАЛОВ В.Г., БЕСКАЧКО В.П. Определение радиуса кривизны в вершине лежащей капли по наблюдениям картин интерференции	91
ХОЛОДОВСКИЙ В.Е., МАЧИХИНА И.О. Принцип длинных волн и фононные спектры кубических кристаллических решёток	97
ШУЛЬГИНОВ А.А. Фликкер-шумовая спектроскопия флуктуаций проводимости плёнок платины и пермаллоя	105

CONTENTS

Mathematics

- PCHELINTSEV M.V., SKORKIN N.A. Geometric sense of the Newton's method..... 4
YAPAROVA N.M. On accuracy of Tikhonov regularization method of zeroth order at some classes of correctness..... 13

Mechanics

- KLEBANOV I.I., GINCHITSKY N.N. Equation of state of three-dimensional system of particles with N -phased interaction potential..... 21

Physics

- BRYZGALOV A.N., KABILOV N.F., AKHMETSHIN K.F. Electro-optical properties of the crystals of gadolinium molybdate (GDM) with neodymium addition..... 25
BRYZGALOV A.N., KOLOTILOV A.V., AKIMOVA V.M. Dependence of perfection and radiative ability of ruby crystals upon thermodynamic conditions of growth 29
BRYZGALOV A.N., FALKOVA O.N., AKHMETSHIN K.F. On self-organising and profiling of quartz crystals in conditions of non-equilibrium thermodynamics 35
VORONTSOV A.G. Modeling of nucleation and growth of metal nanoparticles during the condensation from vapour phase 39
VYAZOVTSSEV A.V., KRAVETS N.S., CHEBOTAREV S.S., BESPAL I.I., KUVSHINOV A.M., EVSYUKOV S.E., GRIBOV I.V., MOSKVINA N.A., KUZNETSOV V.L., PESIN L.A. Features of electron emission spectra of products of radiation carbonification of polyvinylidene fluoride..... 45
GOLOVNYA O.A., KORENCHENKO A.Y., BESKACHKO V.P. The magnetic field influence on the processes of non-linear spin-up and spin-down in the confined cylinder..... 52
ZAKIRIYANOVA G.T., KOVALEVA L.A., NASYROV N.M. Research of heat and mass transfer processes and dynamics of emulsion stratification under the influence of electric fields 59
IVANOV Y.F., KONOVALOV S.V., STOLBOUSHKINA O.A., GROMOV V.E. Effect of electric potential on the creep failure surface of aluminum 66
KUVSHINOV A.M., PESIN L.A., KUZNETSOV M.V., GRIBOV I.V., MOSKVINA N.A., KUZNETSOV V.L., EVSYUKOV S.E. Research of radiation carbonisation mechanisms of polyvinylidene fluoride on the ground of the kinetic parameters analysis 72
MALTSEV I.V., MIRZOEV A.A. Liquid iron viscosity: molecular-dynamics simulation with an embedded-atom potential..... 79
PETROV Y.V., GUREVICH S.Y. Laser generation of Lamb waves in a ferromagnetic metal plate 84
PYZIN G.P., USHAKOV V.L., RECHKALOV V.G. The determination of the radius of curvature of water sessile drops in the process of the free evaporation by the interferometric method 87
PYZIN G.P., USHAKOV V.L., RECHKALOV V.G., BESKACHKO V.P. DETERMINATION OF THE RADIUS OF CURVATURE IN THE VERTICE OF SESSILE DROP BY INTERFERENCE PATTERNS OBSERVATION 91
KHOLODOVSKY V.E., MACHIKHINA I.O. Long-waves principle and phonon spectra of cubic crystal lattices..... 97
SHULGINOV A.A. Flicker-noise spectroscopy of fluctuation of platinum films and permalloy conductivity..... 105

Математика

УДК 513.81+517.92+518.12

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ СМЫСЛ МЕТОДА НЬЮТОНА

М.В. Пчелинцев, Н.А. Скоркин

Обнаруженный геометрический смысл метода Ньютона для решения систем нелинейных уравнений (в бесконечномерном случае – операторных уравнений) полностью проясняет его механизм. В практико-прикладном направлении это позволяет объяснить эмпирически наблюдаемые эффекты, получить единую характеристику метода и его модификаций, общую теорему локальной сходимости и ясное видение геометро-динамической природы проблемы сходимости в целом. Результаты демонстрируются модельным примером.

Ключевые слова: метод Ньютона, риманово пространство, численные методы, дифференциальные уравнения.

1. Концептуальные соображения

Метод Ньютона представляет собой формулу перехода от k -го приближения x_k численного решения уравнения $F(x) = 0$ соответственно к $k+1$ -му приближению x_{k+1} , которая имеет вид

$$x_{k+1} = x_k - [DF(x_k)]^{-1} F(x_k). \quad (1)$$

Хорошо известный в конечномерном случае геометрический смысл формулы состоит в том, что точка x_{k+1} получается как точка пересечения определенных гиперплоскостей, ортогональных к нормальям (градиентам) гиперповерхностей уровня компонент $F(x)$ в точке x_k [1, 2].

Посмотрим на функцию F как на отображение из R^n в R^n :

$$F: X \subset R^n \rightarrow Y \subset R^n \sim y = F(x) \sim y^i = f_i(x^1, x^2, \dots, x^n) \quad (i=1, 2, \dots, n),$$

$$X = \left\{ x: x = (x^1, x^2, \dots, x^n)^T \right\}, \quad Y = \left\{ y: y = (y^1, y^2, \dots, y^n)^T \right\}, \quad F(x) = (f_1(x), f_2(x), \dots, f_n(x))^T.$$

В общем случае метрический тензор $g_{ij} = \left(\frac{\partial F}{\partial x^i}, \frac{\partial F}{\partial x^j} \right) = \sum_{k=1}^n \frac{\partial f_i}{\partial x^k} \frac{\partial f_j}{\partial x^k}$ не задает риманову структуру на всем X . Не вступая в противоречие с этим обстоятельством и в силу необходимости, мы воспользуемся понятиями и конструкциями риманова пространства. То есть во всех случаях, когда это необходимо, будет предполагаться, что отображение F непрерывно дифференцируемо нужное число раз (не на всем X , а в некоторых окрестностях точек и кривых).

Всюду в дальнейшем: x_* – неизвестное решение уравнения $F(x) = 0$; x_k ($x_k \neq x_*$) – очередное приближение к x_* ; $y_k = F(x_k)$; $\|\cdot\|, |\cdot|$ – норма и евклидова длина в R^n , определенные скалярным произведением, действующим на векторах стандартного базиса по правилу $(e_i, e_j) = \delta_{ij}$ (δ_{ij} – символ Кронекера); $|\cdot|_{\text{гр}}$ – длина в смысле римановой метрики [3]; l – прямая в Y , состоящая из множества точек вида $y = (1-t)y_k$ ($0 \leq t < \alpha \leq 1$), которую будем называть идущей из точки y_k в 0; l_* – геодезическая линия в X в смысле римановой метрики, идущая из x_k в x_* , моделирующая прямую l (в частности $F(l_*) = l, |l_*|_{\text{гр}} = |l|$).

Естественный вопрос – почему бы не попробовать двигаться из x_k в x_* по кривой l_* , которая является прямой в римановом смысле?

Уравнения геодезических в натуральной параметризации (а также в любой другой параметризации, пропорциональной натуральной) суть уравнения $\ddot{x}^i = -\Gamma_{jk}^i \dot{x}^j \dot{x}^k$ ($i=1, 2, \dots, n$) [3] (точки над символом обозначают дифференцирование по параметру, буква для обозначения которого

опущена, Γ_{jk}^i – коэффициенты связности и по повторяющимся индексам предполагается суммирование). Так как уравнения 2-го порядка, то для их интегрирования (хоть аналитического, хоть численного) требуется знать не только начальное положение, но и, например, начальный вектор скорости, причем, направленный вдоль геодезической от x_k к x_* . Очевидно, что таковым, готовым к применению является вектор $a_k = [DF(x_k)]^{-1}(-y_k) = -[DF(x_k)]^{-1}y_k = -[DF(x_k)]^{-1}F(x_k)$ (ибо, так как вектор $-y_k$, как вектор касательного пространства $T_{y_k}Y$, является касательным к прямой l в точке y_k и направлен от y_k к 0, то линейным отображением $[DF(x_k)]^{-1}: T_{y_k}Y \rightarrow T_{x_k}X$ он переводится в вектор, касательный к кривой l_* в точке x_k и направленный вдоль l_* от x_k к x_*).

Вектор a_k есть в точности вектор смещения из точки x_k в точку x_{k+1} в методе Ньютона (1). И мы тем самым обнаруживаем, что шаг по методу Ньютона (1) – это прямолинейный шаг по касательной к геодезической линии l_* из точки x_k на всю длину вектора a_k .

О величине шага. Очевидно, имеют место быть равенства $|a_k|_{\mathbb{R}} = |-y_k| = |l| = |l_*|_{\mathbb{R}} = \|F(x_k)\|$, из которых следует, что метод Ньютона пытается одним прямолинейным шагом по касательной к линии l_* преодолеть всю ее (риманову) длину, равную $\|F(x_k)\|$, целиком. Нетрудно видеть, что настрой на такой «прыжок» наследуется из евклидова пространства Y . И в общем случае он слишком велик. Совершенно очевидно, что в этом кроется одна из причин зачастую быстрой потери сходимости метода при удалении начального приближения от искомого решения.

Обращая теперь внимание на тот факт, что векторное поле $a(x) = -[DF(x)]^{-1}F(x)$ в каждой точке x направлено по касательной к геодезической l_* , проходящей через точку x , замечаем, что эти линии являются интегральными кривыми поля $a(x)$. То есть они с аналитической точки зрения являются решениями автономной системы дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\dot{x} = -[DF(x)]^{-1}F(x). \quad (2)$$

Соответственно, точки x_* являются стационарными решениями этой системы.

В общем случае решения системы (2) не являются решениями уравнений для геодезических (из-за различия в параметризациях). Причем если линии l_* как решения уравнений для геодезических всегда определены на конечных промежутках изменения параметра, то те же линии как решения системы (2) могут быть определены как на конечных, так и на бесконечных промежутках.

Если $x(t)$ – решение системы (2) с начальным условием $x(0) = x_0$ и $y(t) = F(x(t))$, то так как $\dot{y}(t) = \frac{d}{dt}F(x(t)) = [DF(x(t))]\dot{x}(t) = -F(x(t)) = -y(t)$, то $y(t) = y_0 e^{-t}$ – прямая в Y , идущая из точки $y_0 = y(0) = F(x(0)) = F(x_0)$ в ноль. В частности, отсюда следует, что для любых двух точек, соединяемых линией $x = x(t)$, она является кратчайшей. То есть она является экстремалью функционала длины [3], и, как говорят в таком случае ([4, с. 199]), с точностью до перепараметризации является геодезической. В дальнейшем слова «с точностью до перепараметризации» будут опускаться.

Если рассматривать линии l_* в натуральной (в римановом смысле) параметризации, то векторное поле, порождающее их должно иметь риманову длину 1. Очевидно, что таковым является поле $\tilde{a}(x) = |a(x)|_{\mathbb{R}}^{-1} a(x) = \|F(x)\|^{-1} a(x) = -\|F(x)\|^{-1} [DF(x)]^{-1} F(x)$. То есть в этой параметризации линии l_* являются интегральными кривыми автономной системы уравнений

$$\dot{x} = -\|F(x)\|^{-1} [DF(x)]^{-1} F(x). \quad (3)$$

2. К вопросу о локальной сходимости

Нетрудно догадаться, учитывая выбор направления движения по линиям l_* , что решения x_* уравнения $F(x) = 0$ должны быть устойчивыми узлами системы уравнений (2).

Теорема. Пусть функция $F(x)$ дважды непрерывно дифференцируема хотя бы в некоторой окрестности решения x_* уравнения $F(x) = 0$ и линейное отображение $DF(x_*)$ не вырождено. Тогда x_* является асимптотически устойчивым узлом системы уравнений (2).

Доказательство. Так как отображение $DF(x_*)$ не вырождено, то по теореме об обратном отображении [5] $F(x)$ является локальным диффеоморфизмом. Пусть \tilde{x} ($\tilde{x} \neq x_*$) – произвольная точка окрестности, в которой диффеоморфизм реализуется, и $\tilde{y} = F(\tilde{x})$. Прямую l , идущую из \tilde{y} в 0, можно задать параметрическими уравнениями $y = \tilde{y} - t\tilde{y}$ ($0 \leq t < 1$). Кривая $l_* = F^{-1}(l)$ является гладкой кривой, идущей из \tilde{x} в x_* , определяемой параметрическими уравнениями $x(t) = F^{-1}(\tilde{y} - t\tilde{y})$, и $|l_*|_{\mathbb{R}} = |l|$. Для любой другой кривой l_{**} , идущей из \tilde{x} в x_* , имеющей конечную риманову длину, ее образ $F(l_{**})$ является кривой, имеющей конечную евклидову длину, идущей из \tilde{y} в 0. Так как $|l_{**}|_{\mathbb{R}} = |F(l_{**})| \geq |l| = |l_*|_{\mathbb{R}}$, то кривая l_* является геодезической и, следовательно, в некоторой параметризации является интегральной кривой системы уравнений (2). Непосредственно проверяется, что таковой является параметризация τ , которая связана с t -параметризацией монотонной зависимостью $\tau = -\ln(1-t) \Leftrightarrow t = 1 - e^{-\tau}$, $\tau \in [0; +\infty) \Leftrightarrow t \in [0; 1)$. По теореме существования и единственности решения [6] это единственная интегральная кривая системы (2), выходящая из точки \tilde{x} . Так как $\tau \rightarrow +\infty \Leftrightarrow t \rightarrow 1 - 0$, то по определению и по непрерывности имеем $\lim_{\tau \rightarrow +\infty} x(t(\tau)) = \lim_{t \rightarrow 1-0} x(t) = \lim_{t \rightarrow 1-0} F^{-1}(\tilde{y} - t\tilde{y}) = F^{-1}\left(\lim_{t \rightarrow 1-0} (\tilde{y} - t\tilde{y})\right) = F^{-1}(0) = x_*$.

Теорема доказана.

Если $x(s)$ – решение системы (3) с начальным условием $x(0) = \tilde{x}$, где \tilde{x} – точка из доказательства теоремы, то $\lim_{s \rightarrow \|F(\tilde{x})\| \rightarrow 0} x(s) = x_*$. То есть в условиях доказанной теоремы x_* является изолированной точкой притяжения для системы (3) (не в смысле устойчивости по Ляпунову).

Из доказанной теоремы непосредственно вытекает общая теорема о локальной сходимости.

Теорема. Если хотя бы в некоторой окрестности решения уравнения $F(x) = 0$ итерационная схема аппроксимирует систему уравнений (2) или (3) и вычислительно устойчива, то определяемый ею итерационный процесс является локально сходящимся.

Отметим, в частности, что если аппроксимирующий характер метода Ньютона (1) для системы (2) внешне не угадывается, то для системы (3) он легко устанавливается.

Легко также видеть, что для упрощенного метода Ньютона $x_{k+1} = x_k - [DF(x_0)]^{-1} F(x_k)$ аналогом уравнения (2) является уравнение $\dot{x} = -[DF(x_0)]^{-1} F(x)$, имеют место аналогичные теоремы, причем от функции $F(x)$ достаточно потребовать, чтобы она была непрерывно дифференцируемой или была непрерывной и удовлетворяющей условию Липшица.

3. К вопросу о глобальной сходимости

Можно показать, что излагаемая ниже картина справедлива и в том случае, когда отображение F лишь непрерывно дифференцируемо (не обязательно на всем X). При этом интегральные кривые системы (2) будут геодезическими l_* , как стационарные кривые функционала длины [3].

Реальная картина такова.

Вся область X , за исключением подмножеств особых точек, покрывается непродолжаемыми интегральными кривыми уравнения (2) с соответствующим направлением движения по ним, определяемым векторным полем $a(x)$. Эти кривые являются (направленными) геодезическими l_* в римановой метрике.

Для всякого решения x_* исходного уравнения $F(x) = 0$ можно определить **область сходимости** к нему **по геодезическим**, как множество всех таких точек в X , для которых существуют проходящие через них линии l_* , идущие в x_* и достигающие x_* . Области, состоящие из точек, лежащих на линиях l_* , которые ведут в решения x_* , но не достигают их, можно соответственно

назвать областями несходимости. Подмножества особых точек являются “перегородками” между указанными областями двух типов.

Для всякой точки области сходимости по геодезическим к решению x_* , рассматриваемой как начальное приближение к x_* , можно добиться сходимости из нее к x_* . В крайнем случае, – движением мелкими шагами по одной геодезической. Представляется, что в рамках ньютоновской методологии это, по сути, пока единственная стратегия (в контексте задачи глобальной сходимости), гарантирующая положительный конечный результат.

Перспективу попадания из точек областей несходимости в какое-либо решение x_* можно охарактеризовать словами “как повезет”. Эксперименты показывают, что, как правило, не везет. Вопрос о том, как узнать для конкретной точки, попадает ли она в какую-либо область сходимости по геодезическим или нет, остается открытым.

О существовании решения исходного уравнения $F(x) = 0$. Во-первых, существование решения может следовать из физических соображений. Во-вторых, если таких соображений нет, то в распоряжении имеется известное векторное поле $a(x)$ системы уравнений (2), которое указывает решения x_* (оно, образно говоря, отовсюду в области сходимости по геодезическим “течет” в одну точку). В двухмерном и трехмерном случаях все особенности портрета интегральных кривых созерцаемы непосредственно.

4. Характеризация метода Ньютона и его модификаций и еще о проблеме сходимости

Выше была установлена геометрическая картина итерационных шагов поиска x_* по методу Ньютона, которая заключается в следующем. Из точки x_k по касательной к l_* делается прямолинейный шаг на всю (евклидову) длину вектора $a_k = -[DF(x_k)]^{-1}F(x_k)$. Поскольку $|a_k|_{\mathbb{R}^n} = |l_*|_{\mathbb{R}^n} = \|F(x_k)\|$, то в римановом смысле длина этого шага равна (римановой) длине линии l_* , которая есть $\|F(x_k)\|$. Следующее приближение x_{k+1} является концевой точкой вектора a_k , отложенного соответственно от x_k . Из точки x_{k+1} (если она не вылетела из области сходимости в область несходимости) выходит своя линия l_* , идущая в решение x_* (которое уже может быть не тем же самым, что и для точки x_k , если произошел перескок в другую область сходимости). Далее итерационная процедура повторяется из x_{k+1} и т. д.

Представляется, что такая картина итерационных шагов является характерной для метода Ньютона и его модификаций (методов ньютоновского типа). То есть общий геометрический смысл их состоит в том, что делается *шаг по направлению «вдоль» геодезической и он имеет как евклидову, так и определенную риманову длину*. При этом передвижение “вдоль” геодезической будет буквальным, если величина шага мала. Если она не мала, то возникают отклонения, причем каждая модификация имеет свое собственное специфическое отклонение, обусловленное поведением геодезической в данной точке.

Сделанный вывод подтверждается двумя обстоятельствами: 1) методы ньютоновского типа имеют одну и ту же методологическую природу (в частности, метод Ньютона (1) является главной линейной частью итерационного шага); 2) метод Ньютона и его модификации обеспечивают сходимость к решению x_* уравнения $F(x) = 0$ только в том случае, когда начальные приближения достаточно близки к x_* [1]. Объясним, почему второе обстоятельство является подтверждающим, а также выясним его природу.

Точка x_k может находиться в непосредственной близости от неизвестного решения x_* . Линия l_* может иметь в x_k большую евклидову скорость a_k и в то же время (в евклидовом смысле) проходит мимо x_* . Пройдя мимо, кривая l_* в какой-то момент, и будучи (в принципе как угодно) далеко от x_* , начнет разворачиваться, развернется и направится либо уже непосредственно в x_* , либо перед этим еще попетляет. Из-за большой скорости полный шаг по методу Ньютона из точки x_k (для полноты которого, как мы скоро увидим, имеются как бы все основания) приводит к явлению, которое на практике получило общее название «прострел» [1]. То есть, образно говоря,

вектор a_k «пробрасывает» точку x_{k+1} мимо x_* в даль (хотя для потери сходимости хватает, как правило, и не очень далеко), из которой итерации уже никогда не вернутся обратно.

С другой стороны. Так как точка x_k находится в непосредственной близости от x_* , то величина $\|F(x_k)\|$ может быть достаточно малой и в силу этого сигнализирующей о том, что искомое решение x_* где-то близко. То есть для достижения цели имеются все основания сделать решительно полный ньютоновский шаг a_k !!!

Отметим также следующее. Из-за наличия в непосредственной близости от x_* точек «прострельного» типа шаровая область сходимости (с центром в x_*) может оказаться очень малой (в принципе, сколь угодно малой). В то же время реальная область сходимости может быть заметно большего размера, но по своей конфигурации сильно отличающейся от шаровой. Этот факт (экспериментально проверенный) является теоретическим объяснением давно сделанного на практике вывода о том, что классические результаты, в том числе свежие, о сходимости метода Ньютона [7 – 10] имеют преимущественным образом лишь теоретическое значение.

Аналогично обстоят дела и для модификаций метода. Как уже отмечалось, каждая модификация имеет на итерационном шаге свое собственное специфическое отклонение от геодезической, обусловленное ее поведением. То есть для каждой модификации есть благоприятные точки, из которых шаг делается как бы по направлению к решению, и есть неблагоприятные точки, из которых шаг делается совсем в другом направлении (итерации расходятся). Причем последние точки могут быть сколь угодно близки к искомому решению. Вопрос о том, как узнать для конкретной точки, благоприятна она или нет, остается открытым. Вытекающая из этого непредсказуемость итерационного шага с точки зрения дальнейшей перспективы есть еще одна характерная черта методов ньютоновского типа.

Отсутствие глобальной сходимости у методов ньютоновского типа считается одним из недостатков [2]. Теперь же видно, что это не недостаток, а их естественное свойство.

Легко объясняется и большая локальная скорость сходимости, которая на практике зачастую выше, нежели устанавливаемая теорией. Вблизи от x_* линии l_* мало отличаются от прямых, равенство римановых длин a_k и l_* влечет с пренебрежимой погрешностью равенство их евклидовых длин. Ньютоновский шаг практически становится шагом прямо в x_* .

Итак, можно сделать вывод, что проблема сходимости в рамках ньютоновской методологии (хоть локальной, хоть глобальной) напрямую связана с *геометрической структурой интегральных кривых уравнения (2) и динамикой движения по ним*.

Краткое объяснение природы больших евклидовых скоростей движения по линиям l_* таково. Если для некоторого участка прямой l , имеющего небольшую длину, его прообраз на l_* напротив сильно растянут в евклидовом смысле (а это растяжение, в принципе, может быть сколь угодно большим), то на таком участке кривой l_* и будет большая скорость движения.

Проблема глобальной сходимости с геометрической точки зрения – это проблема ориентации, проблема обнаружения направления местоположения искомого решения. Соответственно в практическом плане – это проблема геометрически осмысленного выбора величины и направления шага (в частности, отхода в нужный момент от направления движения вдоль геодезической). Проблема очень непростая, поскольку имеет не локальный характер.

5. Модификация метода Ньютона и некоторые общие замечания

Системой уравнений (2) можно воспользоваться для модификации метода Ньютона (1) в сторону повышения его порядка аппроксимации и соответственно увеличения скорости сходимости за счет дополнительных поправочных членов высших порядков малости. Поправку второго порядка малости можно получить также исходя непосредственно из уравнений для геодезических.

Пусть $x(t)$ – параметрические уравнения линии l_* как интегральной кривой системы уравнений (2) с начальным условием $x(0) = x_k$, $x(s)$ – параметрические уравнения l_* в натуральной (в римановом смысле) параметризации как интегральной кривой системы уравнений (3) с начальным условием $x(0) = x_k$. И пусть параметры t и s отвечают одной и той же точке $x(t) = x(s)$.

Нетрудно вывести локальную связь $t = s \|F(x_k)\|^{-1}$. Так как s есть риманова длина участка геоде-

зической l_* от x_k до $x(s)$, а $\|F(x_k)\| = |l_*|_{\text{гр}}$, то полученная связь означает, что параметр t определяет долю натурального параметра s относительно римановой длины кривой l_* .

Разложение функции $x(s)$ в ряд Тейлора в окрестности точки x_k с условием $x(0) = x_k$, как показывают вычисления, имеет вид $x(s) = x_k + a_k s \|F(x_k)\|^{-1} + 0,5 b_k s^2 \|F(x_k)\|^{-2} + \dots$, где $b_k^i = -\Gamma_{lm}^i(x_k) a_k^l a_k^m$, $(a_k^1, \dots, a_k^n)^T$ – компоненты вектора $a_k = -[DF(x_k)]^{-1} F(x_k)$, а коэффициенты связности $\Gamma_{lm}^i(x_k)$ вычисляются непосредственно по определению $\frac{\partial^2 F}{\partial x^l \partial x^m} = \Gamma_{lm}^i \frac{\partial F}{\partial x^i}$. Оставляя в этом разложении справа первые три слагаемых, полагая $x(s) = x_{k+1}$, учитывая связь между t и s и добавляя управляющие параметры α_k, β_k , получим формулу

$$x_{k+1} = x_k + \alpha_k a_k t + 0,5 \beta_k b_k t^2, \quad (4)$$

которая представляет собой модифицированный метод Ньютона, имеющий (при $\alpha_k = \beta_k = 1$) третий порядок аппроксимации. Параметр t ($0 \leq t \leq 1$) определяет длину итерационного шага от x_k до x_{k+1} относительно римановой длины геодезической l_* . При $t = 1$ – шаг на всю длину, при $t = 0,5$ – шаг на полдлины и т. д. Параметры α_k и β_k предназначены для дополнительной корректировки шага и, в первую очередь, его направления.

Если в формуле (4) оставить только линейную часть приращения (положить $\alpha_k = 1, \beta_k = 0$), то, как и должно быть, получится формула численного интегрирования системы уравнений (2) явным методом Эйлера $x_{k+1} = x_k + t a_k = x_k - t [DF(x_k)]^{-1} F(x_k)$. Формально заменяя букву t на ω_k , получим формулу наиболее простой известной модификации метода Ньютона, позволяющей реализовать на итерационном шаге требование уменьшения нормы $\|F(x_{k+1})\| \leq \|F(x_k)\|$ [1, с. 185]. Следует отметить, что такое требование в общем случае недостаточно для сходимости итераций к какому-либо решению. Так происходит, например, при движении по одной геодезической l_* , которая не достигает решение (модельный пример, рис. 5). Геометрический смысл параметра ω_k ясен, и стандартный метод Ньютона (1) получается, как и должно быть, при значении $t = \omega_k = 1$.

6. Модельный пример

В качестве модельного примера рассматривалась задача решения системы двух нелинейных уравнений

$$f_1(x) = \left(\frac{x^1}{7}\right)^2 + \left(\frac{x^2}{2}\right)^2 - 1 = 0, \quad f_2(x) = \left(\left(\frac{x^1}{6,5}\right)^2 + \left(\frac{x^2}{2,1}\right)^2 - 1\right) \cdot \exp\sqrt{\left(\frac{x^1}{6,5}\right)^2 + \left(\frac{x^2}{2,1}\right)^2} = 0.$$

Система является симметричной относительно координатных осей и начала координат. Решений четыре – по одному в каждой координатной четверти. В первой координатной четверти решение есть точка с координатами $x_*^1 = 4,24559788\dots, x_*^2 = 1,59014638\dots$

Результаты численных экспериментов представлены на рис. 1–7.

На рис. 1 приведено поле направлений вектора $a(x)$ для первой и четвертой координатных четвертей. Хорошо просматривается наличие двух точек притяжения, областей отталкивания и притяжения на координатных осях. Например, на оси Ox^1 интервалы OC, DE – области отталкивания, отрезок CD и луч от E вправо – притягивающие множества.

На рис. 2 приведен портрет интегральных кривых системы уравнений (2) (геодезических линий l_*). Интегральные кривые строились численно с использованием метода (4), который за счет повышенного порядка аппроксимации позволяет использовать более крупный шаг с сохранением достаточной гладкости. Направление движения по кривым указано стрелками. Область сходимости по геодезическим для решения в первой четверти имеет границей контур $ADEF$. Все остальное пространство в первой четверти относится к областям несходимости. Переходы ньютоновских итераций, в том числе с регулируемой величиной шага, из областей несходимости в области сходимости не получаются. Для метода (4) такие переходы возможны (рис. 5).

На рис. 3 приведены типичные примеры «прострелов» метода Ньютона для двух начальных приближений, причем точки x_1 «вылетают» за пределы области сходимости к x_* по геодезическим. Хорошо видно, что ньютоновский шаг делается по касательной к линии l_* .

На рис. 4 приведена довольно интересная картина поведения последовательных приближений по методу Ньютона (с небольшой релаксацией – уменьшением шага, поскольку при полном шаге расходимость начинается с первой же итерации). Итерационный процесс как бы пытается, образно выражаясь, зацепиться за решение, но это ему не удается. Для сравнения приведены итерации $\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \dots$ по методу (4) при значениях $\alpha_k = \beta_k = t = 1$, которые сходятся за 3 шага. Метод (4) в целом имеет более высокую локальную скорость сходимости, чем метод Ньютона (1).

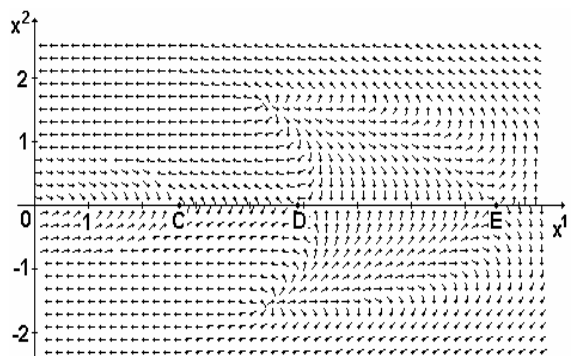


Рис. 1. Поле направлений вектора $a(x)$

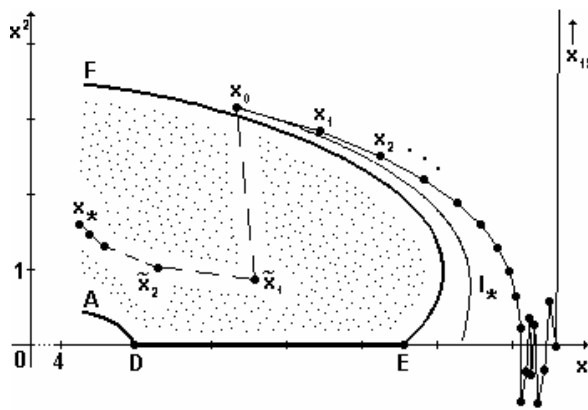


Рис. 5. Попадание на перегородку из особых точек

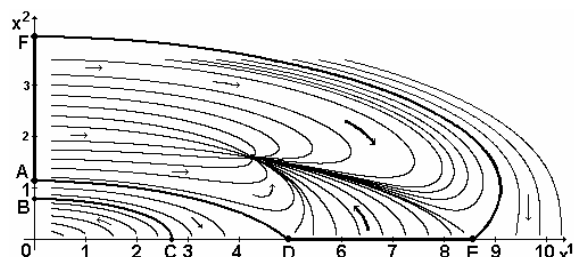


Рис. 2. Портрет интегральных кривых системы (2)

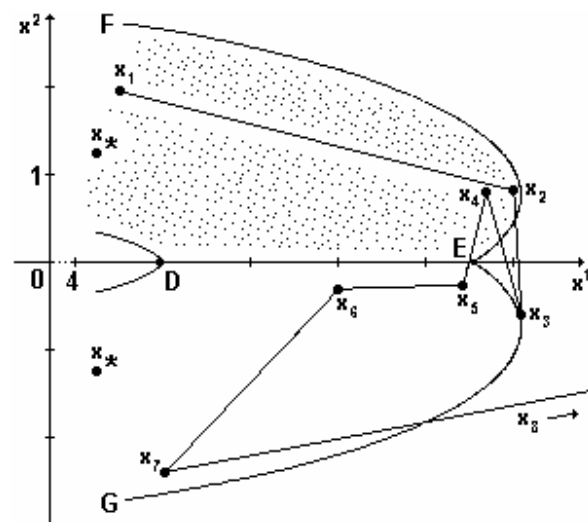


Рис. 6. Переходы из одной области сходимости по геодезическим в другую

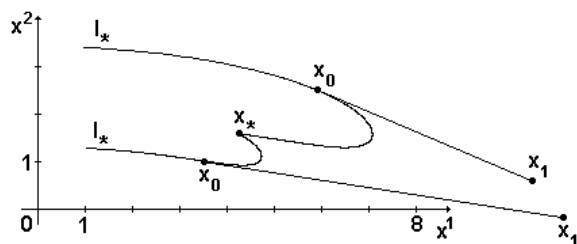


Рис. 3. «Прострелы»

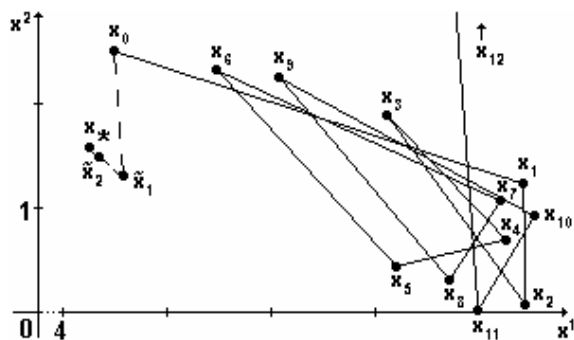


Рис. 4. Интересное поведение приближений

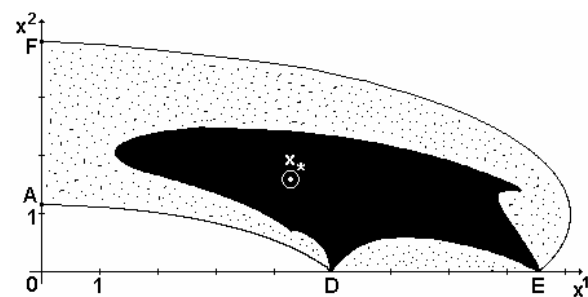


Рис. 7. Сравнение областей сходимости

На рис. 5 приведены последовательные приближения по методу Ньютона из начального приближения, находящегося вне области сходимости по геодезическим (граница области – кривая EF). Во избежание быстрой расходимости ньютоновский шаг уменьшен в десять раз. Хорошо видно, как последовательные точки, постепенно (и естественно) отклоняясь от геодезической l_* , соответствующей начальной точке, приближаются к перегородке из особых точек и после нескольких колебательных движений вверх-вниз вблизи него устремляются высоко вверх. Итерации $\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \dots$ по методу (4) сходятся (за 7 шагов) при уменьшении полного шага на 32 % ($t = 0,68, \alpha_k = \beta_k = 1$).

На рис. 6 приведена ситуация, когда последовательные приближения переходят из одной области сходимости по геодезическим в другую и обратно.

На рис. 7 приведены для сравнения различные области сходимости. Черным цветом закрашена область сходимости метода Ньютона (1). Белая окружность ограничивает шаровую область сходимости, которая устанавливается теорией и практически ничтожна по сравнению с истинной областью сходимости. Область сходимости по геодезическим закраплена и имеет границей контур ADEF. Видим, что в данном примере область сходимости по геодезическим относительно не на много больше области сходимости метода (1).

В заключение отметим, что основные концептуальные моменты, рассмотренные для конечномерного случая, сохраняют свой смысл и для нелинейных операторных уравнений в бесконечномерном случае.

Литература

1. Ортега, Дж. Итерационные методы решения нелинейных систем уравнений со многими неизвестными / Дж. Ортега, В. Рейнболдт. – М.: Мир, 1975. – 558 с.
2. Дэннис, Дж. Численные методы безусловной оптимизации и решения нелинейных уравнений / Дж. Дэннис, Р. Шнабель. – М.: Мир, 1988. – 440 с.
3. Математическая энциклопедия: в 5 т. – М.: Советская энциклопедия, 1984. – Т. 4. – с. 1004.
4. Постников, М.М. Риманова геометрия / М.М. Постников. – М.: Изд. «Факториал», 1998. – 495 с.
5. Спивак, М. Математический анализ на многообразиях / М. Спивак. – М.: Мир, 1968. – 320 с.
6. Понтрягин, Л.С. Обыкновенные дифференциальные уравнения / Л.С. Понтрягин. – 5 изд. – М.: Наука, 1982. – 332 с.
7. Канторович, Л.В. О методе Ньютона / Л.В. Канторович // Труды мат. ин-та им. В.А. Стеклова. – 1949. – № 28. – С. 104–144.
8. Мысовских, И.П. К вопросу о сходимости метода Ньютона / И.П. Мысовских // Труды мат. ин-та им. В.А. Стеклова. – 1949. – № 28. – С. 145–147.
9. Канторович, Л.В. Принцип мажорант и метод Ньютона / Л.В. Канторович // Докл. АН СССР. – 1951. – Т. 76, № 1. – С. 17–20.
10. Михеев, С.Е. Сходимость метода Ньютона на различных классах функций / С.Е. Михеев // Вычислительные технологии. – 2005. – Т. 10, № 3. – С. 72–86.

Поступила в редакцию 21 февраля 2009 г.

GEOMETRICAL SENSE OF NEWTON METHODS

New geometrical sense of Newton methods for solving the system of nonlinear equations (in infinite-measuring case – nonlinear operational equations) found by us, clarifies completely its inner mechanism. From the point of view of application it enables to explain empirically observed effects, to get a unified characterization of the method and its modification, to get a general theorem on the problem of local convergence and to get a quite clear vision of geometrical-dynamic nature of convergence problem on the whole (both local and global). The results obtained are demonstrated on the model example.

Keywords: Newton method, Riemannian geometry, calculus of approximations, differentials equations.

Pchelintsev Mikhail Vasilyevich – Associate Professor, Snezhinsk State Academy of Physics and Technology.

Пчелинцев Михаил Васильевич – доцент, Снежинская государственная физико-техническая академия, г. Снежинск.

e-mail: pchelintsev@sfti.snz.ru

Skorkin Nikolai 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.skorkin@rambler.ru

ОБ ОПТИМАЛЬНОСТИ МЕТОДА ТИХОНОВА НУЛЕВОГО ПОРЯДКА НА НЕКОТОРЫХ КЛАССАХ КОРРЕКТНОСТИ

Н.М. Япарова

В работе проведено исследование величины погрешности метода регуляризации Тихонова нулевого порядка. Доказана оптимальность по порядку этого метода на некоторых классах корректности.

Ключевые слова: метод решения операторных уравнений, метод регуляризации, оптимальность по порядку, модуль непрерывности, погрешность метода.

При решении практических задач большое внимание уделяется выбору оптимального метода. В том случае, когда построение оптимального метода является трудновыполнимой задачей, вместо оптимального метода используют метод, имеющий тот же порядок погрешности, что и оптимальный, то есть применяют метод, оптимальный по порядку. Оптимальные по порядку методы имеют широкое применение при решении обратных задач математической физики неустойчивых относительно возмущения исходных данных.

Одним из распространенных методов решения подобного рода задач является метод регуляризации Тихонова нулевого порядка [1]. При численном решении обратной задачи физики твердого тела [2] было замечено, что этот метод позволяет получать более точные результаты, связанные с «тонкой» структурой решения, чем другие методы регуляризации. Это послужило поводом для исследования данного метода на оптимальность.

В работе установлено, что одним из факторов, влияющих на оптимальность метода, является структура множества, которому принадлежит искомое решение. Метод регуляризации Тихонова нулевого порядка был исследован на оптимальность по порядку на различных классах корректности и для этого метода доказана оптимальность по порядку на некоторых из рассматриваемых классов.

1. Постановка задачи

Пусть H – гильбертово пространство, а $A: H \rightarrow H$ – инъективный линейный ограниченный оператор. Рассмотрим операторное уравнение первого рода

$$Au = f, \quad u, f \in H. \quad (1)$$

Предполагается, что при $f = f_0$ существует точное решение $u_0 \in M$, но вместо f_0 дано некоторое приближение $f_\delta \in H$ и $\delta > 0$ такие, что $\|f_\delta - f_0\| \leq \delta$.

Требуется по исходным данным задачи M , f_δ и δ определить приближенное решение u_δ уравнения (1) и оценить его уклонение от точного решения.

Опишем множество M . Пусть оператор A_1 определен соотношениями: $A_1 = A^*A$, спектр $Sp(A_1) = [0, \|A\|^2]$. Рассмотрим множество $S_r = \{v: v \in H, \|v\| \leq r\}$ и линейный, ограниченный оператор $B: H \rightarrow H$ такой, что для оператора $B_1 = BB^*$ выполнено соотношение

$$B_1^{1/2} = G(A_1^{1/2}), \quad (2)$$

где функция $G(\sigma)$ – непрерывна, строго возрастает на $[0, \|A\|]$ и $G(0) = 0$. Тогда множество M есть множество $M_r = BS_r$.

Определение 1. Семейство непрерывных операторов $\{T_\delta: 0 < \delta \leq \delta_0\}$ будем называть методом приближенного решения уравнения (1) на M_r , если $\forall \delta \in (0, \delta_0]$, оператор $T_\delta: H \rightarrow H$ и

$$T_\delta f_\delta \rightarrow u_0 \quad \text{при} \quad \delta \rightarrow 0$$

равномерно на множестве M_r при условии, что $\|f_\delta - Au_0\| \leq \delta$.

Для дальнейшего изложения нам потребуется понятие и свойства модуля непрерывности $\omega(\tau, M_r)$ обратного оператора в нуле [4]

$$\omega(\tau, r) = \sup \{ \|u\| : u \in M_r, \|Au\| \leq \tau \}.$$

Если $\omega(\tau, r) \rightarrow 0$ при $\tau \rightarrow 0$, то M_r является классом корректности для уравнения (1).

Определение 2. Погрешностью метода $\{T_\delta : 0 < \delta \leq \delta_0\}$ на классе корректности M_r назовем функцию $\Delta(T_\delta)$ такую, что $\forall \delta \in (0, \delta_0]$:

$$\Delta(T_\delta) = \sup_{u, f_\delta} \{ \|u - T_\delta f_\delta\| : u \in M_r, \|Au - f_\delta\| \leq \delta \}. \quad (3)$$

Определение 3. Метод $\{T_\delta^{opt} : 0 < \delta \leq \delta_0\}$ оптимален на классе корректности M_r , если $\forall \delta \in (0, \delta_0]$

$$\Delta(T_\delta^{opt}) = \Delta_\delta^{opt} = \inf \{ \Delta_\delta(T_\delta) : T_\delta \in C(H, H) \}, \quad (4)$$

где $\Delta_\delta(T)$ определено формулой (3).

Теорема 1. Пусть M_r – класс корректности для уравнения (1), а Δ_δ^{opt} определена формулой (4), тогда справедливы неравенства

$$\frac{1}{2} \omega(\delta, r) \leq \Delta_\delta^{opt} \leq \omega(\delta, r).$$

Доказательство приведено в [5].

Определение 4. Метод $\{\bar{T}_\delta : 0 < \delta \leq \delta_0\}$ оптимален по порядку на множестве M_r , если $\exists k$ такое, что $\forall \delta \in (0, \delta_0]$ выполнено:

$$\Delta(\bar{T}_\delta) \leq k \omega(\delta, r).$$

2. Метод регуляризации Тихонова нулевого порядка

Следуя [1], метод регуляризации Тихонова нулевого порядка заключается в сведении задачи приближенного решения уравнения (1) к вариационной задаче

$$\inf_u \{ \|Au - f_\delta\|^2 + \alpha \|u\|^2 : u \in H \}, \quad \alpha > 0. \quad (5)$$

Из работы [7] следует, что для любой $f_\delta \in H$ существует единственное решение u_δ^α задачи (5), определяемое формулой

$$u_\delta^\alpha = R_\alpha f_\delta, \quad (6)$$

где

$$R_\alpha = (A_1 + \alpha E)^{-1} A^*, \quad \alpha > 0. \quad (7)$$

Для оператора R_α , определенного формулой (7), имеет место следующее соотношение [8]:

$$\|R_\alpha\| = \frac{1}{\sqrt{\alpha}}. \quad (8)$$

Рассмотрим следующую величину:

$$\Delta_1(\alpha) = \sup_{u_0} \{ \|u_0 - R_\alpha A u_0\| : u_0 \in M_r \}. \quad (9)$$

В качестве параметра регуляризации $\bar{\alpha} = \bar{\alpha}(\delta)$ возьмем решение уравнения

$$\Delta_1(\alpha) = \|R_\alpha\| \cdot \delta. \quad (10)$$

Пусть семейство операторов $\{R_\alpha : 0 < \alpha \leq \alpha_0\}$ определено формулой (7). Уравнение (10) будет иметь единственное решение $\bar{\alpha}(\delta)$ [7]. Оценим погрешность метода $\{R_{\bar{\alpha}(\delta)} : 0 < \delta \leq \delta_0\}$ при выборе параметра $\bar{\alpha}$, удовлетворяющего уравнению (10), на различных классах корректности.

3. Исследование точности метода регуляризации Тихонова нулевого порядка

Покажем, что этот метод не всегда будет оптимальным по порядку. Рассмотрим величину

$$\Delta_0(\delta) = \inf_{\alpha > 0} \Delta_\delta(R_\alpha), \quad (11)$$

где $\Delta_\delta(R_\alpha)$ – функция, определенная формулой (3).

Из результатов, сформулированных в [9, с. 44–46], имеем следующее утверждение

Замечание 1. Пусть $\bar{\alpha}(\delta)$ – решение уравнения (10), тогда $\forall \delta \in (0, \delta_0]$ и $\delta_0 < rG(\|A\|) \cdot \|A\|$, имеет место оценка

$$\Delta_1(\bar{\alpha}(\delta)) \leq \Delta_0(\delta) \leq 2\Delta_1(\bar{\alpha}(\delta)). \quad (12)$$

В качестве класса корректности рассмотрим множество $M_r = BS_r$, где оператор B определен соотношением (2), а

$$G(\sigma) = \sigma^p, \quad \delta \in [0, \|A\|], \quad p > 0. \quad (13)$$

Соответствующий класс корректности M_r будем называть степенным классом.

Теорема 2. Если $p \in (0, 2]$, то метод $\{R_{\bar{\alpha}(\delta)} : 0 < \delta \leq \delta_0\}$ оптимален по порядку на множестве M_r .

Доказательство. Так как множества значений $R(B)$ и $R(B^*)$ операторов B и B^* всюду плотны в H , то из леммы, сформулированной в [8], следует существование полярного разложения операторов B

$$B = QB_1^{1/2}, \quad (14)$$

где Q – унитарный оператор.

Подставляя в $\Delta_1^2(\alpha)$ представление (14), получаем

$$\Delta_1^2(\alpha) = \max_{\|\omega_0\| \leq r} \int_0^{\|A\|} \left[\frac{\alpha}{\alpha + \sigma^2} \right]^2 G^2(\sigma) d(E_\sigma \omega_0, \omega_0), \quad (15)$$

где $\omega_0 = Q^{-1}v_0$, а $\{E_\sigma : \sigma \in [0, \|A\|]\}$ – разложение единицы E , порожденное оператором $A_1^{1/2}$.

Из (15) и теоремы, сформулированной в [1], следует, что

$$\Delta_1(\alpha) = r \max_{\sigma \in [0, \|A\|]} \frac{\alpha}{\alpha + \sigma^2} G(\sigma). \quad (16)$$

Пусть $p < 2$, тогда из формул (16) и (13) следует, что

$$\Delta_1(\alpha) = r \max_{\sigma \in [0, \|A\|]} \frac{\alpha}{\alpha + \sigma^2} G(\sigma) = r \max_{\sigma \in [0, \|A\|]} \frac{\alpha}{\alpha + \sigma^2} \sigma^p.$$

Введем функцию

$$y(\sigma) = \frac{\alpha}{\alpha + \sigma^2} \sigma^p.$$

Эта функция неотрицательная и непрерывная по σ на отрезке $[0, \|A\|]$. Тогда существует значение $\hat{\sigma} = \hat{\sigma}(\alpha)$ такое, что

$$y(\hat{\sigma}) = \max_{\sigma \in [0, \|A\|]} y(\sigma).$$

Заметим, что функция $y(\sigma)$ дифференцируема, и в точке локального экстремума должно быть выполнено соотношение

$$\sigma^{p-1} (p\alpha + p\sigma^2 - 2\sigma^2) = 0.$$

Отсюда следует, что либо $\sigma = 0$, но тогда $y(\sigma) = 0$, либо

$$\sigma^2 = \frac{p\alpha}{2-p}.$$

Последнее соотношение будет иметь место при $p < 2$ и в точке

$$\sigma = \sqrt{\frac{p\alpha}{2-p}}$$

функция $y(\sigma)$ достигает максимума.

Таким образом, из (16) следует, что на степенном классе корректности

$$\Delta_1(\alpha) = \frac{r}{2} \left[\frac{p}{2-p} \right]^{\frac{p}{2}} \alpha^{\frac{p}{2}}. \quad (17)$$

Из (8), (10) и (17) следует, что

$$\bar{\alpha}(\delta) = \left[\frac{2-p}{p} \right]^{\frac{p}{p+1}} \left(\frac{\delta}{r} \right)^{\frac{2}{p+1}}. \quad (18)$$

На основании (12), (17) и (18) имеем, что для любого $\delta \in (0, \delta_0]$

$$\Delta_\delta(R_{\bar{\alpha}(\delta)}) \leq \left[\frac{p}{2-p} \right]^{\frac{p}{2(p+1)}} \cdot r^{\frac{1}{p+1}} \delta^{\frac{p}{p+1}}. \quad (19)$$

Заметим [9], что в случае функции $G(\sigma)$, определяемой формулой (13), имеет место соотношение

$$\Delta_\delta^{opt} = r^{\frac{1}{p+1}} \delta^{\frac{p}{p+1}}, \quad (20)$$

где $p \in (0, \infty)$, а Δ_δ^{opt} определена формулой (4).

Из (19) и (20) следует оптимальность по порядку метода $R_{\bar{\alpha}(\delta)}$ для $p \in (0, 2)$.

Пусть $p = 2$, тогда

$$\Delta_1(\alpha) = \frac{r\alpha \|A\|^2}{\|A\|^2 + \alpha} \quad (21)$$

и при достаточно малых значениях δ из (21) следует, что

$$\bar{\alpha}(\delta) \geq \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{\delta}{r} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (22)$$

Из (22) следует, что в этом случае

$$\Delta_\delta(R_{\bar{\alpha}(\delta)}) \leq 2^{\frac{1}{3}} \cdot r^{\frac{1}{3}} \delta^{\frac{2}{3}}. \quad (23)$$

Из (20) и (23) следует оптимальность по порядку этого метода.

Теорема 3. Если $p \in (2, \infty)$, то метод $\{R_{\bar{\alpha}(\delta)} : 0 < \delta \leq \delta_0\}$ неоптимален по порядку для M_r .

Доказательство. Так как в этом случае

$$\Delta_1(\alpha) = \frac{r\|A\|^p \alpha}{\|A\|^2 + \alpha}. \quad (24)$$

Из (24) следует, что при $\alpha \leq \|A\|^2$

$$\Delta_1(\alpha) \geq \frac{r}{2} \|A\|^{p-2} \cdot \alpha, \quad (25)$$

а из (25) следует, что

$$\bar{\alpha}(\delta) \leq \|A\|^{\frac{2}{3}(p-2)} \left(\frac{\delta}{r} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (26)$$

Из (26) имеем, что при достаточно малых значениях δ

$$\Delta_{\delta} \left(R_{\bar{\alpha}(\delta)} \right) \geq \frac{1}{2} \|A\|^{\frac{2-p}{3}} \cdot r^{\frac{1}{3}} \delta^{\frac{2}{3}}.$$

Из (20) и (21) следует неоптимальность по порядку метода $\{R_{\bar{\alpha}(\delta)} : 0 < \delta \leq \delta_0\}$ на классе M_r .

Тем самым, теорема доказана.

Теперь перейдем к исследованию поведения метода $\{R_{\bar{\alpha}(\delta)} : 0 < \delta \leq \delta_0\}$ на других классах корректности. Пусть оператор B определен соотношением (2), а

$$G(\sigma) \sim \ln^{-q} \frac{1}{\sigma}, \quad q > 0 \quad (27)$$

и $M_r = BS_r$, то класс корректности M_r будет называться логарифмическим классом.

Оценим погрешность метода $\{R_{\bar{\alpha}(\delta)} : 0 < \delta \leq \delta_0\}$, заданного формулами (7) и (10), на логарифмическом классе.

Из формулы (27) и свойств модуля непрерывности обратного оператора [4] следует существование положительных чисел l_1 и l_2 таких, что

$$l_1 \cdot r \ln^{-q} \left(\frac{ar}{\tau} \right) \leq \omega(\tau, r) \leq l_2 \cdot r \ln^{-q} \left(\frac{ar}{\tau} \right). \quad (28)$$

Оценим $\Delta_1(\alpha)$.

Теорема 4. Существуют положительные числа l_3 и l_4 такие, что при достаточно малых значениях α

$$l_3 \cdot r \ln^{-q} \left(\frac{1}{\alpha} \right) \leq \Delta_1(\alpha) \leq l_4 \cdot r \ln^{-q} \left(\frac{1}{\alpha} \right).$$

Доказательство. Из формул (2), (27), (7) и (28) следует существование положительных чисел l_5 и l_6 таких, что

$$l_5 r \sup_{\sigma \in [0, \|A\|]} \left[\frac{\alpha}{\alpha + \sigma^2} \right] \ln^{-q} \left(\frac{a}{\sigma} \right) \leq \Delta_1(\alpha) \leq l_6 r \sup_{\sigma \in [0, \|A\|]} \left[\frac{\alpha}{\alpha + \sigma^2} \right] \ln^{-q} \left(\frac{a}{\sigma} \right). \quad (29)$$

Сначала получим оценку снизу. Из (16) имеем $\exists l > 0$:

$$\Delta_1(\alpha) \geq lr \frac{\alpha}{\alpha + \sigma^2} G(\sigma).$$

А так как $G(\sigma)$ – возрастающая и при $\sigma \rightarrow 0$ выполнено (27), то при $\sigma \in [0, \|A\|]$ имеет место оценка

$$\Delta_1(\alpha) \geq lr \frac{\alpha}{\alpha + \sigma^2} \ln^{-q} \left(\frac{a}{\sigma} \right). \quad (30)$$

Рассмотрим два случая. Пусть $a = \max(1, \|A\|) = 1$. Тогда

$$\frac{\alpha}{\alpha + \sigma^2} \ln^{-q} \left(\frac{a}{\sigma} \right) \geq \frac{1}{2^{-q}} \ln^{-q} \left(\frac{1}{\alpha} \right), \quad (31)$$

во втором случае $a = \max(1, \|A\|) = \|A\|$. Тогда будет верным соотношение

$$\frac{\alpha}{\alpha + \sigma^2} \ln^{-q} \left(\frac{a}{\sigma} \right) \geq \frac{1}{2} \left(\ln \|A\| + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1}{\alpha} \right) \right)^{-q} \geq \frac{1}{2^{-q+1}} \ln^{-q} \left(\frac{1}{\alpha} \right). \quad (32)$$

Из (30), (31), (32) имеем оценку снизу

$$\Delta_1(\alpha) \geq \frac{1}{2} l_5 \cdot r \ln^{-q} \frac{1}{\alpha}.$$

Теперь перейдем к оценке сверху. Введем функцию

$$y(\sigma) = \begin{cases} \frac{\alpha}{\alpha + \sigma^2} \ln^{-q} \left(\frac{a}{\sigma} \right), & \text{при } \sigma > 0, \\ 0, & \text{при } \sigma = 0. \end{cases} \quad (33)$$

Функция $y(\sigma)$ непрерывна и неотрицательна по σ на отрезке $[0, \|A\|]$. Тогда существует значения $\bar{\sigma} = \bar{\sigma}(\alpha)$ такое, что

$$y(\bar{\sigma}) = \sup_{\sigma \in [0, \|A\|]} y(\sigma).$$

Точка $\bar{\sigma} = \bar{\sigma}(\alpha)$ либо совпадает с одним из концов отрезка $[0, \|A\|]$, либо совпадает с точкой локального максимума.

Предположим, что $y(\sigma)$ достигает наибольшего значения в точке локального максимума $\hat{\sigma}$. Оценим значение $y(\sigma)$ в точке $\hat{\sigma}$.

Так как $y(\sigma)$ дифференцируема при любом $\sigma \in [0, \|A\|]$, то в точке локального максимума $\sigma = \hat{\sigma}$ должно выполняться

$$\frac{2\hat{\sigma}}{\alpha + \hat{\sigma}} = \frac{q}{\hat{\sigma} \ln \frac{a}{\hat{\sigma}}}. \quad (34)$$

Вторая производная от функции $y(\sigma)$ в точке $\hat{\sigma}$ имеет вид

$$y''(\hat{\sigma}) = \frac{4y}{(\alpha + \hat{\sigma}^2)^2} (\hat{\sigma}^2 - \alpha).$$

Возможны два случая. В первом случае при $\sigma > \sqrt{\alpha}$ эта производная положительна и, следовательно, при $\sigma > \sqrt{\alpha}$ функция $y(\sigma)$ не может достигать локального максимума. Тогда точка локального максимума должна удовлетворять следующим условиям:

$$\begin{cases} \hat{\sigma} \leq \sqrt{\alpha} \\ \frac{2\hat{\sigma}}{\alpha + \hat{\sigma}} = \frac{q}{\hat{\sigma} \ln \frac{a}{\hat{\sigma}}}. \end{cases}$$

Но при $\sigma \leq \sqrt{\alpha}$ имеем $\frac{a}{\sigma} > \frac{1}{\sigma} \geq \frac{1}{\sqrt{\alpha}}$ и, следовательно,

$$\ln \frac{a}{\hat{\sigma}} > \frac{1}{2} \ln \frac{1}{\alpha}.$$

Отсюда следует, что при $\sigma \leq \sqrt{\alpha}$ будет справедлива оценка

$$\ln^{-q} \frac{a}{\hat{\sigma}} < 2^q \ln^{-q} \frac{1}{\alpha},$$

а так как при любом значении σ имеет место неравенство

$$\frac{\alpha}{\alpha + \sigma^2} < 1,$$

то при $\sigma \leq \sqrt{\alpha}$ имеет место следующая оценка:

$$\Delta_1(\alpha) \leq l_3 r \sup_{\sigma \in [0, \|A\|]} \left[\frac{\alpha}{\alpha + \sigma^2} \right] \ln^{-q} \left(\frac{a}{\sigma} \right) \leq l_3 r \frac{\alpha}{\alpha + \hat{\sigma}^2} \ln^{-q} \frac{a}{\hat{\sigma}} \leq 2^q l_3 r \ln^{-q} \left(\frac{1}{\alpha} \right). \quad (35)$$

Таким образом, в точке локального максимума будет выполнено требуемое неравенство. Исследуем поведение функции $y(\sigma)$, заданную формулой (33) на концах отрезка $[0, \|A\|]$.

При $\sigma \rightarrow 0$ имеем $y(\sigma) \rightarrow 0$. Исследуем случай, когда $\sigma = \bar{\sigma} = \|A\|$. Для этого рассмотрим величину

$$\frac{y(\bar{\sigma})}{\ln^{-q} \frac{1}{\alpha}} = \frac{\alpha \ln^q \frac{1}{\alpha}}{(\alpha + \|A\|^2) \ln^q \frac{a}{\|A\|}}.$$

Покажем, что это – ограниченная величина. Предположим противное. Однако из того, что $\alpha \rightarrow 0$ следует, что $\exists K$ такое, что

$$(\alpha + \|A\|^2) \ln^q \frac{a}{\|A\|} = K. \quad (36)$$

Отсюда при $\alpha \rightarrow 0$ имеем

$$\frac{\alpha \ln^q \frac{1}{\alpha}}{(\alpha + \|A\|^2) \ln^q \frac{a}{\|A\|}} \rightarrow 0, \quad (37)$$

что противоречит (36). Таким образом, из (37) следует, что существует число l_5 такое, что

$$y(\bar{\sigma}) = \frac{\alpha}{\alpha + \bar{\sigma}^2} \ln^{-q} \frac{a}{\bar{\sigma}} \leq l_5 r \ln^{-q} \left(\frac{1}{\alpha} \right). \quad (38)$$

Из (29), (35), (38) следует утверждение леммы.

Теорема 5. Пусть a и $r \geq 1$, а метод $\{R_{\alpha(\delta)} : 0 < \delta \leq \delta_0\}$ определен формулами (7) и (10). Тогда этот метод оптимален по порядку на классе M_r .

Доказательство. Так как $u_0 \in M_r$, то

$$\|u_\delta^\alpha - u_0\| \leq \Delta_1(\alpha) + \|R_\alpha\| \cdot \delta. \quad (39)$$

Из теоремы 4 и формул (8), (39) следует, что если $u_0 \in M_r$, то

$$\|u_\delta^\alpha - u_0\| \leq l_4 \cdot r \ln^{-q} \left(\frac{1}{\alpha} \right) + \frac{1}{2} \alpha^{-\frac{1}{2}} \cdot \delta. \quad (40)$$

При $\alpha(\delta) = \delta$ из (40) следует, что

$$\|u_\delta^{\alpha(\delta)} - u_0\| \leq l_4 \cdot r \ln^{-q} \left(\frac{1}{\delta} \right) + \frac{1}{2} \sqrt{\delta}. \quad (41)$$

Из (41) следует существование $\delta_1 > 0$ такого, что $\delta_1 < \delta_0$ и для любого $\delta \leq \delta_1$

$$\|u_\delta^{\alpha(\delta)} - u_0\| \leq l_7 \cdot r \ln^{-q} \left(\frac{1}{\delta} \right), \quad (42)$$

где l_7 – некоторая константа.

Если a и $r \geq 1$, то из (42) следует, что $\exists \delta_2 > 0$ такое, что $\delta_2 \leq \delta_1$ и для любого $\delta \leq \delta_2$

$$\|u_\delta^{\alpha(\delta)} - u_0\| \leq 2^q l_7 \cdot r \ln^{-q} \left(\frac{ar}{\delta} \right). \quad (43)$$

Из оценки снизу, приведенной в теореме 1, формул (28) и (43) следует оптимальность по порядку метода $\{R_{\alpha(\delta)} : 0 < \delta \leq \delta_2\}$, определяемого (7) при $\alpha(\delta) = \delta$ на классе решений M_r .

Из (12) и (43) следует оптимальность по порядку на логарифмическом классе M_r метода $\{R_{\alpha(\delta)} : 0 < \delta \leq \delta_0\}$, определяемого формулами (7) и (10).

Заключение. В работе установлена оптимальность по порядку метода регуляризации Тихонова в зависимости от структуры множеств решения уравнения (1).

Литература

1. Тихонов, А.И. О регуляризации некорректно поставленных задач / А.И. Тихонов // Докл. АН СССР. – 1963. – Т. 153, № 1. – С. 49–52.

2. Лифшиц, И.М. Об определении энергетического спектра Бозе-системы по ее теплоемкости / И.М. Лифшиц // ЖЭТФ. – 1954. – Т. 26, № 5. – С. 551–556.
3. Коршунов, В.А. Определение плотности состояний по термодинамическим функциям / В.А. Коршунов, В.П. Танана // ФММ. – 1979. – Т. 48, № 5. – С. 908–915.
4. Иванов, В.К. О линейных некорректных задачах / В.К. Иванов // Докл. АН СССР. – 1962. – Т. 145, № 2. – С. 270–272.
5. Иванов, В.К. Теория линейных некорректных задач и ее приложения / В.К. Иванов, В.В. Васин, В.П. Танана. – М.: Наука, 1978. – 208 с.
6. Иванов, В.К. Об оценке погрешности при решении некорректных задач / В.К. Иванов, Т.И. Королюк // Журн. вычисл. матем. и матем. физ. – 1969. – Т. 9, № 1. – С. 30–41.
7. Морозов, В.А. Оптимальная регуляризация некорректных нормально разрешимых операторных уравнений / В.А. Морозов, С.Ф. Гилязов. – М.: Изд-во МГУ, 1982. – 270 с.
8. Танана, В.П. Оптимизация методов решения операторных уравнений / В.П. Танана, М.А. Рекант, С.И. Янченко. – Свердловск.: Уральск. ун-т, 1987. – 200 с.
9. Танана, В.П. Методы решения операторных уравнений / В.П. Танана. – М.: Наука, 1981. – 180 с.
10. Рудин, У. Функциональный анализ / У. Рудин. – М.: Мир, 1975. – 448 с.

Поступила в редакцию 18 мая 2007 г.

ON ACCURACY OF TIKHONOV REGULARIZATION METHOD OF ZEROth ORDER AT SOME CLASSES OF CORRECTNESS

The article presents the research of accuracy of Tikhonov regularization method of zeroth order. The optimality according to the method at some classes of correctness is proved.

Keywords: solution method of operator equations, regularization method, module of continuity, error of method.

Yaparova Natalia Mikhailovna – Candidate of Science (Physics and Mathematics), associate professor of the Calculus Mathematics department, the Mechanical-Technological Faculty, South Ural State University.

Япарова Наталья Михайловна – кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра вычислительной математики, механико-математический факультет, Южно-Уральский государственный университет.

<http://www.math.susu.ac.ru>

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ТРЕХМЕРНОЙ СИСТЕМЫ ЧАСТИЦ С N -СТУПЕНЧАТЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

И.И. Клебанов, Н.Н. Гинчицкий

Методом Вертхейма получено решение интегрального уравнения Перкуса-Йевики для трехмерной системы частиц с N -ступенчатым потенциалом парного взаимодействия в замкнутой аналитической форме. Построено уравнение состояния указанной системы частиц.

Ключевые слова: уравнение состояния, уравнение Перкуса-Йевики, много-ступенчатый потенциал.

Уравнение Перкуса-Йевики, предложенное в 1958 г. в работе [1], является одним из наиболее популярных в теории жидкостей аппроксимационных интегральных уравнений для парной корреляционной функции. Для реалистических потенциалов взаимодействия частиц (например, потенциал Леннарда-Джонса) уравнение Перкуса-Йевики не допускает аналитических решений и решается численно. В то же время, как было показано в работах [2–4], уравнение Перкуса-Йевики допускает точное аналитическое решение для системы твердых сфер. В указанных работах изучались одномерные и трехмерные системы. В 1968 г. Бакстером в работе [5] был предложен метод решения уравнения Перкуса-Йевики для системы твердых сфер в пространстве нечетной размерности. Метод Бакстера был усовершенствован в работе [6]. На сегодняшний день имеются аналитические решения уравнения Перкуса-Йевики для систем твердых сфер в пространствах размерности $d = 1, 3, 5$ и 7 [7]. Для четных размерностей пространства аналитические решения уравнения Перкуса-Йевики неизвестны. Шаг вперед был сделан в работе [8], авторы которой предложили «полуаналитическое» решение уравнения Перкуса-Йевики для системы твердых дисков на плоскости ($d = 2$), сведя уравнение Перкуса-Йевики к системе более простых интегральных уравнений, далее решаемых численно.

В работах [9–10] было показано, что уравнение Перкуса-Йевики допускает решения в замкнутой аналитической форме для более сложной и реалистичной системы «коллапсирующих» твердых сфер (под системой «коллапсирующих» твердых сфер понимают систему частиц с одноступенчатым потенциалом отталкивания). Полученное решение было обобщено на одномерные системы с N -ступенчатым потенциалом взаимодействия и отражено в работе [11]. В настоящей статье мы обобщаем результаты работы [11] на трехмерные системы частиц.

Рассмотрим трехмерное уравнение Перкуса-Йевики

$$\tau(\mathbf{r}) = 1 - \rho \int \tau(\mathbf{r}') f(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \rho \int \tau(\mathbf{r}') f(\mathbf{r}') \tau(\mathbf{r} - \mathbf{r}') e(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (1)$$

где $e(x) \equiv e^{-\beta V(x)}$, $f(x) = e(x) - 1$, ρ – плотность частиц, $\beta = (kT)^{-1}$, $V(x)$ – N -ступенчатый потенциал парного взаимодействия частиц (см. рисунок).

Парная функция распределения $g(x)$ и прямая корреляционная функция $C(x)$ в приближении Перкуса-Йевики имеют вид

$$g(x) = \tau(x)e(x), \quad C(x) = \tau(x)f(x). \quad (2)$$

Для перехода к безразмерным переменным введем замену $x = (r/l)$, $\eta = (\pi l^3 \rho / 6)$, l – радиус «твердого ядра». В уравнении (1) перейдем к биполярным координатам и проинтегрируем по угловой переменной, после чего применим одностороннее преобразование Лапласа к уравнению (1). В результате получим

$$t[F(t) + G(t)] = \frac{1 + 24\eta K}{t} + 12\eta \{ [F(t) - F(-t)]G(t) - Y(t) + Y(-t) \}, \quad (3)$$

где введены следующие функции:

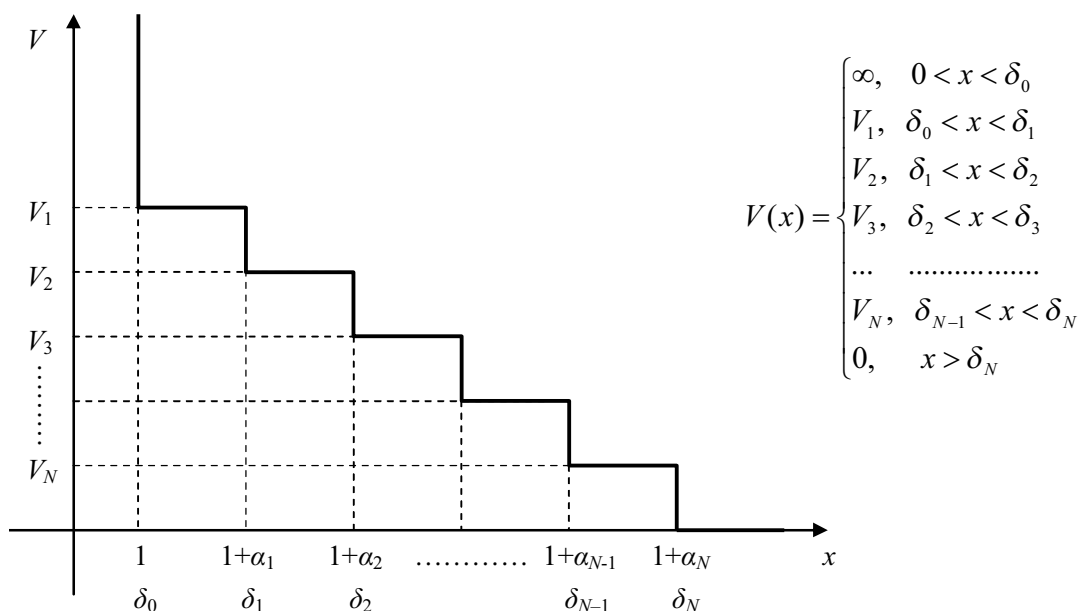
$$F(t) = \int_0^1 h(x)e^{-tx} dx + \sum_{p=0}^{N-1} \varepsilon_{p+1}^{(2)} \int_{\delta_p}^{\delta_{p+1}} h(x)e^{-tx} dx, \quad (4)$$

$$G(t) = \sum_{p=0}^{N-1} \varepsilon_{p+1}^{(1)} \int_{\delta_p}^{\delta_{p+1}} h(x)e^{-tx} dx + G^*(t), \quad (5)$$

$$Y(t) = \sum_{p=0}^N \int_{\alpha_{p-1}}^{\alpha_p} \varepsilon_p^{(1)} \varepsilon_p^{(2)} e^{-tx} dx \int_{1+x}^{1+\alpha_p} h(x')h(x-x')dx', \quad (6)$$

$$K = \int_0^1 xh(x)dx + \sum_{p=0}^{N-1} \varepsilon_{p+1}^{(2)} \int_{\delta_p}^{\delta_{p+1}} xh(x)dx, \quad (7)$$

где $\varepsilon_p^{(1)} = e^{-\beta V_p}$, $\varepsilon_p^{(2)} = 1 - \varepsilon_p^{(1)}$, $h(x) = x\tau(x)$, $G^*(s) = \int_{1+\alpha_N}^{\infty} h(x)e^{-tx} dx$.



Многоступенчатый потенциал парного взаимодействия частиц в случае отталкивания

Выразим из (3) $G(t)$

$$G(t) = \frac{\frac{1+24\eta K}{t^2} - F(t) - \frac{12\eta}{t} [Y(-t) - Y(t)]}{1 + \frac{12\eta}{t} [F(-t) - F(t)]}. \quad (8)$$

Введем вспомогательную функцию

$$H(t) = t^4 G(t) \left\{ \frac{1+24\eta K}{t^2} - F(-t) + \frac{12\eta}{t} [Y(-t) - Y(t)] \right\} + Y(t) + Y(-t). \quad (9)$$

Рассуждения, аналогичные рассуждениям в работе [2], показывают, что

$$H(t) = \lambda_1 + \lambda_2 t^2 + \lambda_3 t + \lambda_4 t^3,$$

где $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ – константы. Так как функция $H(t)$ является четной, то

$$H(t) = \lambda_1 + \lambda_2 t^2. \quad (10)$$

Исключая $G(t)F(-t)$ из (8), а также учитывая (9) и (10), получим

$$G(t) + F(t) = \frac{a}{t^2} + \frac{b}{t}(Y(-t) - Y(t)) - \frac{b}{t^5}(Y(t) + Y(-t)) + \frac{b}{t^5}H(t) - \frac{ab}{t^3}G(t) - \frac{b^2}{t^2}G(t)(Y(-t) - Y(t)) + \frac{b}{t}G(t)F(t). \quad (11)$$

Обращая преобразование Лапласа и учитывая (2), получим явное выражение для функции $h(x)$:

$$h(x) = C_0 + C_1x + C_2x^2 + C_4x^4, \quad (12)$$

где коэффициенты C_i находятся из системы уравнений:

$$\begin{cases} C_0 = b \sum_{p=0}^{N-1} \varepsilon_p^{(1)} f_0^{(p)} \left[\left(f_0^{(-1)} + \sum_{p=0}^{N-1} \varepsilon_{p+1}^{(2)} f_0^{(p)} \right) - 2b \sum_{p=1}^N y_1^p \right] - \frac{b}{12} \sum_{p=1}^N y_4^p - \frac{\alpha b}{2} \sum_{p=0}^{N-1} \varepsilon_p^{(1)} f_2^{(p)} \\ C_1 = \alpha \left[1 + b \sum_{p=0}^{N-1} \varepsilon_p^{(1)} f_1^{(p)} \right] \\ C_2 = \frac{b}{2} \left[4b \sum_{p=1}^N y_1^{(p)} - 2 \left(f_0^{(-1)} + \sum_{p=0}^{N-1} \varepsilon_{p+1}^{(2)} f_0^{(p)} \right) - \frac{b}{3} \left(f_3^{(-1)} + \sum_{p=0}^{N-1} \varepsilon_{p+1}^{(2)} f_3^{(p)} \right) - \alpha \sum_{p=0}^{N-1} \varepsilon_p^{(1)} f_0^{(p)} \right] \\ C_4 = \frac{1}{24} \alpha b \end{cases} \quad (13)$$

где $\varepsilon_p^{(1)} = e^{-\beta V_p}$, $\varepsilon_p^{(2)} = 1 - \varepsilon_p^{(1)}$, $b = 12\eta$,

$$f_n^{(-1)} = \int_0^1 x^n h(x) dx, \quad f_n^{(p)} = \int_{\delta_p}^{\delta_{p+1}} x^n h(x) dx, \quad \alpha = 1 + 24\eta \left(f_1^{(-1)} + \sum_{p=0}^{N-1} \varepsilon_{p+1}^{(2)} f_1^{(p)} \right), \quad (14)$$

$$y_n^{(p)} = \int_{a_{(p-1)}}^{a_p} x^n y_p(x) dx, \quad y_p(x) = \varepsilon_p^{(1)} \varepsilon_p^{(2)} \int_{1+x}^{1+a_p} h(x') h(x-x') dx'.$$

Система (13) должна быть дополнена условием $C_0 = 0$ исходя из требования конечности функции $\tau(x)$.

Уравнение состояния для системы с N -ступенчатым потенциалом парного взаимодействия

$$\frac{P}{\rho k T} = 1 - \frac{\rho}{6kT} \int \tau(\mathbf{r}) \frac{dV}{d\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (15)$$

приводится к виду

$$P = \frac{16\eta T}{\pi} \left(1 + 4\eta \left[\varepsilon_1^{(1)} h(\delta_0) + \sum_{p=1}^{N-1} (\varepsilon_{p+1}^{(1)} - \varepsilon_p^{(1)}) h(\delta_p) + \varepsilon_N^{(2)} h(\delta_N) \right] \right). \quad (16)$$

Таким образом, для произвольного N -ступенчатого потенциала парного взаимодействия частиц уравнение Перкуса–Йевики допускает решение в замкнутой аналитической форме и для трехмерных систем.

В случае непрерывного потенциала взаимодействия частиц развитый нами метод позволяет строить аппроксимационные решения уравнения Перкуса–Йевики на основе аппроксимации непрерывного потенциала N -ступенчатым.

Работа второго автора выполнена при финансовой поддержке правительства Челябинской области (грант 002.02.04-08.БХ)

Литература

1. Percus, J.K. / J.K. Percus, G.J. Yevick // Phys. Rev. – 1958. – V. 10. – P. 1.
2. Wertheim, M.S. / M.S. Wertheim // J. Math. Phys. – 1964. – V. 5. – P. 643.
3. Wertheim, M.S. / M.S. Wertheim // Phys. Rev. Lett. – 1963. – V. 10. – P. 321.
4. Thiele, E. / E. Thiele // J. Chem. Phys. – 1963. – V. 39. – P. 474.

5. Baxter, R.J. / R.J. Baxter // Aust. J. Phys. – 1968. – V. 21. – P. 563.
6. Leutheusser, E. / E. Leutheusser // Physica A. – 1984. – V. 127. – P. 667.
7. Robles, M. / M. Robles, M.L. de Haw, and A.J. Santos // J. Chem. Phys. – 2007. – V. 126. – P. 013101.
8. Adda-Bedia, M. / M. Adda-Bedia, E. Katzav, D. Vella // 2008. – arXiv: 0802.0020v1 [cond-mat.soft].
9. Клебанов, И.И. / И.И. Клебанов, П.И. Грицай, Н.Н. Гинчицкий // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2006. – Вып. 7. – № 7(62). – С. 99–103.
10. Klebanov, I. / I. Klebanov, N. Ginchitskii, P. Gntsay // Modern Physics Letters B. – 2008. – V. 22. – P. 1.
11. Гинчицкий, Н.Н. / Н.Н. Гинчицкий, И.И. Клебанов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2008. – Вып. 10. – №7(107). – С. 26–28.

Поступила в редакцию 25 марта 2009 г.

EQUATION OF STATE OF THREE-DIMENSIONAL SYSTEM OF PARTICLES WITH N-PHASED INTERACTION POTENTIAL

By the Wertheim method, the solution of the Percus-Yevick integral equation for a system of particles with the N-steps potential interacting in enclosed analytical form is obtained. On the basis of the solution, the state equation for this system of particles is built.

Keywords: state equation, Percus–Yevick equation, N-steps potential.

Igor Iosifovich Klebanov – associate professor, Candidate of Science (Physics and Mathematics), Mathematical Analysis department, Faculty of Mathematics, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Клебанов Игорь Иосифович – доцент, канд. физ.-мат. наук, кафедра математического анализа, Математический факультет, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: iik40@rambler.ru

Ginchitskii Nikolai Nikolaevich – Assistant, Mathematical Analysis department, Faculty of Mathematics, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Гинчицкий Николай Николаевич – ассистент, кафедра математического анализа, математический факультет, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: ginchickiinn@rambler.ru

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ МОЛИБДАТА ГАДОЛИНИЯ С ПРИМЕСЬЮ НЕОДИМА

А.Н. Брызгалов, Н.Ф. Кабилов, К.Ф. Ахметшин

Представлены результаты исследования изменения диэлектрических свойств, тангенса потерь и доменной структуры кристаллов ГМО с примесью неодима под внешним воздействием на кристаллы. Определена зависимость положения границ доменов от действия электрического поля, которые образуют дифракционную решетку с переменным периодом.

Ключевые слова: кристаллы, молибдат гадолия (ГМО), неодим, домены.

Одной из проблем современной оптоэлектроники является определение возможностей для модуляции и сканирования лазерного излучения с помощью сегнетоэлектрических кристаллов [1]. Определено несколько перспективных кристаллов, в том числе PMN ($\text{Pb}_3\text{MgNb}_2\text{O}_3$). Имеются предположения, что с этой целью можно использовать кристаллы молибдата гадолия с примесью р.з.э. (редкоземельные элементы). Кристаллы с управляемым значением показателя и растянутым во времени переходом в другую фазу дают возможность использовать их для сканирования лазерного излучения.

Кристаллы ГМО относятся к сегнетоэлектрикам-сегнетоэластичкам типа смещения. Низкотемпературная фаза точечной симметрии $C_{v-}mm2$ ромбопирамидального класса с параметрами элементарной ячейки $a = 1,039 \text{ \AA}$; $b = 1,042 \text{ \AA}$; $c = 1,070 \text{ \AA}$ и элементами симметрии L_22P . Высокотемпературная фаза $D_{2d-}2m$ тетрагонально-скаленоэдрического класса с элементами симметрии L_42L_22P [2]. С переходом в высокотемпературную фазу объем ячейки удваивается. Температура перехода для кристалла ГМО без примеси неодима составляет $\sim 159 \text{ }^\circ\text{C}$ [3].

В работе [4] приведены результаты исследования кристаллов ГМО с примесями неодима $\text{Gd}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{MoO}_4)_3$ концентрации ~ 10 и 15 вес. %. Использовались образцы среза (001) и (100), вырезанные перпендикулярно и параллельно оси поляризации кристалла. Изменение доменной структуры под воздействием температуры и электрического поля наблюдалось в поляризованном свете, а доменная структура вблизи точки фазового перехода фиксировалась методом гидротермального травления [5].

При комнатной температуре в образце среза (001) проявляется два типа доменов: узкие шириной $\sim 10^{-5}$ – 10^{-4} см и широкие $\sim 10^{-4}$ – 10^{-5} см, тогда как на срезе (100) проявляются только широкие домены. Границы доменов прямолинейные и лежат в плоскостях симметрии (110) и (110) [6].

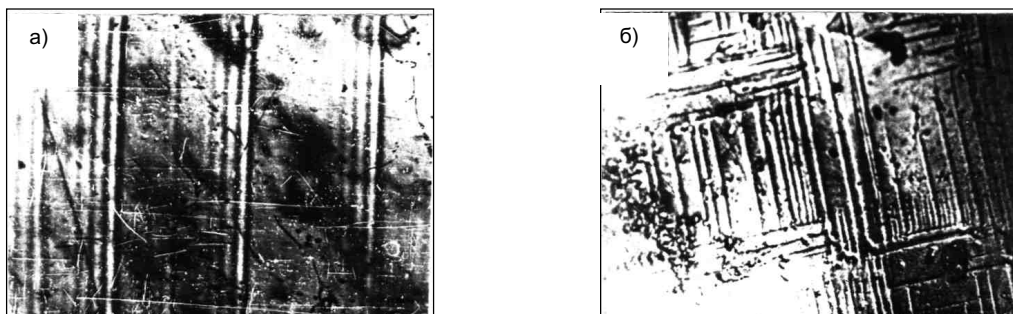


Рис. 1. Доменная структура кристалла ГМО, полученных в поляризованном свете (а) и гидротермальным травлением (б). Срез (001), $\times 200$.

Гидротермальным травлением в растворе Na_2CO_3 установлено, что границы узких доменов поверхностные глубиной $\sim 0,3$ – $0,5$ мм, а границы широких доменов проходят через весь кристалл.

Помимо завершенных границ наблюдаются незавершенные поверхностные границы (рис. 1), которые в работе [7] названы зигзагообразными (ЗОДГ) в отличие от завершенных (ПДГ). В ра-

боте [8] показана возможность управления доменной структурой магнитным полем, но не указано какого типа границы используются объемного или поверхностного.

Результаты исследования

При нагревании кристаллов под действием электрического поля или при механическом воздействии происходит боковое смещение границ доменов, в первую очередь поверхностных, а затем объемных. На участках с максимальной концентрацией примеси смещение границ происходит при более высокой температуре. Экспериментально установлено, что натяжение объемных доменных границ составляет $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ Дж/м². Смещение границ доменов начинается при напряженности поля $E \sim 3 \cdot 10^5$ В/м, а заканчивается переходом в монодоменную структуру при $E \sim 14 \cdot 10^5$ В/м, спонтанная поляризация составляет 10^4 В/м.

Определение диэлектрической восприимчивости проводилось с помощью моста Р-НМ при частоте 2,5 кГц с погрешностью $\sim 1,5$ %. Использовался метод сравнения емкости ячеек с кристаллом и без кристалла:

$$\Delta C = \frac{\varepsilon_0 S}{d} (\varepsilon - 1) \text{ или } \varepsilon = 1 + \frac{\Delta C d}{\varepsilon_0 S}.$$

Температура фазового перехода с примесями неодима составляет ~ 175 °С вместо 159 °С, причем для кристаллов с большей концентрацией (15 %) значение диэлектрической проницаемости ниже, чем для кристаллов с концентрацией ~ 10 % (рис. 2, а). Достигается максимум в том и другом случаях постепенно и резко падает при температуре фазового перехода. Более длительное время достижения максимума у кристаллов с высокой концентрацией примеси неодима.

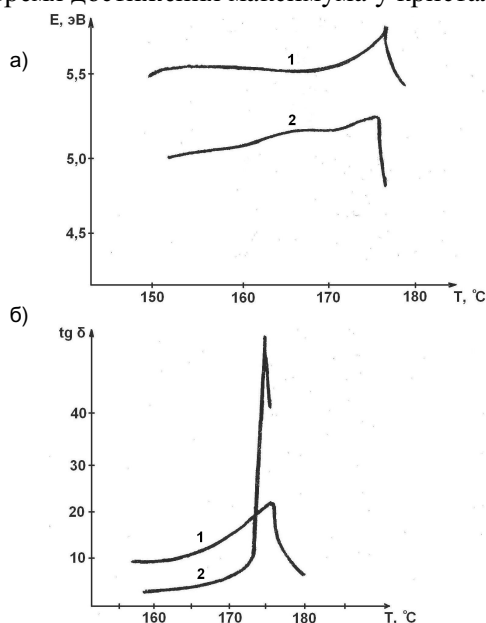


Рис. 2. Изменение диэлектрической проницаемости кристаллов ГМО с примесями неодима (а) и тангенса потерь (б) : концентрации примеси 10% (1) и 15% (2)

Максимум тангенса потерь для кристаллов с большей концентрацией в 2,5 раза выше, чем для кристаллов с меньшей концентрацией. Температура фазового перехода и в этом случае составляет 175 °С (рис. 2, б).

Исследовалась магнитная восприимчивость, которая определяется уравнением Кюри–Вейса с эффективным моментом:

$$\mu_{эфф} = \sqrt{\frac{3}{N \operatorname{tg} \alpha}} \approx 4,83 \mu_B,$$

где $N = \frac{2N_A}{\mu}$ – число атомов гадолиния в одном грамме вещества, N_A – число Авогадро, μ – молярная масса ГМО, μ_B – магнетон Бора. С внедрением ионов Nd^{3+} меняется магнитный момент кристаллов.

Для кристаллов с меньшей концентрацией примеси закон Кюри–Вейса соблюдается до 140 °С, а для кристаллов с большей концентрацией – до 150 °С.

Обсуждение результатов

В кристаллах ГМО с примесью неодима проявляются два типа доменов объемные и поверхностные с разными компонентами внутренней деформации: для

поверхностных η_1 и для объемных η_2 , причем по экспериментальным данным $\eta_1 < \eta_2$. В таком случае в термодинамический потенциал войдет инвариант $\eta_1 \eta_2 E$ линейный по E , обеспечивающий возможность возникновения спонтанной поляризации [4, 9].

Для термодинамического потенциала имеем

$$\Phi(T, E, \eta_1, \eta_2) = \Phi_0(T) + a'(T - T_0) \cdot (\eta_1^2 + \eta_2^2) + b_1 \cdot (\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + b_2 \eta_1^2 \eta_2^2 - a \eta_1 \eta_2 E - \frac{1}{2} \varepsilon_0 E^2,$$

где $a' = da/dT$, T_0 – температура фазового перехода, a и b_i – постоянные величины, причем $a < 0$ при $T < T_0$, а b_1 и b_2 всегда больше 0 и не зависят от температуры T . Поляризуемость кристалла:

$$P = -\frac{\partial\Phi}{\partial E} = a\eta_1\eta_2 + \varepsilon_0 Ea, \quad P_c = a\eta_1\eta_2 = -\frac{aa'(T-T_0)}{4b_1 + b_2} \text{ при } E = 0,$$

откуда следует, что поляризуемость кристалла возникает и при $E = 0$:

$$\varepsilon = \frac{\partial P}{\partial E} = \begin{cases} \varepsilon_0 & \text{при } T > T_0, \\ \varepsilon_0 + \frac{a^2}{4b_1 + b_2} & \text{при } T < T_0. \end{cases}$$

Диэлектрическая проницаемость постепенно возрастает с приближением к точке фазового перехода и резко снижается с превышением T_0 . Из двух возможных случаев поляризуемости только первый является сегнетоэлектрическим, связанный с объемными границами, во втором случае $\eta \approx 0$ и $P \approx a\eta_1^2\eta_2^2 \approx 0$, поэтому степень поляризации выражена слабо. Откуда следует, что для тонких кристаллов основной вклад в поляризуемость вносят поверхностные домены, а для толстых – объемные.

В ГМО с активирующей примесью неодима установлена генерация когерентного излучения. Взаимно перпендикулярные границы доменов образуют дифракционную решетку с управляемым переменным параметром d , это открывает возможность применения переменной доменной структуры для управления модулированием лазерного излучения. Дифракционное рассеяние посредством решетки определяется уравнением угла рассеяния

$$G = 1,22 \frac{\lambda}{d}.$$

При этом образуется два взаимно перпендикулярных луча рассеяния с максимальным углом расширения пучка при наибольшей плотности доменов и постепенно убывающим до нуля с переходом к монодоменной структуре.

Переменная диэлектрическая проницаемость $\Delta\varepsilon$ определяет изменение показателя преломления Δn кристаллов в процессе перехода к другой фазе, что дает возможность использовать кристаллы ГМО для сканирования лазерного излучения. Одним из способов применения кристаллов ГМО с примесью неодима для сканирования пучка является использование свойства изменения угла смещения луча $\Delta\beta$ при пропускании излучения через призму с углом при вершине α . Склонение угла $\Delta\beta$, когда луч направлен параллельно основанию призмы, определяется уравнением:

$$\Delta\beta = \frac{2\Delta n \sin\left(\frac{1}{2}\alpha\right)}{\cos\frac{1}{2}(\alpha + \beta)}.$$

Выводы

1. Установлено, что в кристаллах ГМО имеются домены, управляемые внешним воздействием. Определена напряженность электрического поля, при котором начинается смещение границ и переход кристаллов к монодоменному состоянию.

2. Границы доменов образуют дифракционную решетку с переменным периодом, с помощью которой можно управлять лазерным излучением – модулировать. При этом минимальный угол равняется нулю, а максимальный определяется наибольшей плотностью доменов.

3. Примеси неодима в ГМО препятствуют движению границ, что приводит к смещению температуры фазового перехода от 159 °С к 175 °С и увеличению его во времени.

4. С увеличением времени протекания процесса фазового перехода постепенно меняются величины диэлектрической постоянной и показателя преломления. В этом случае открывается возможность использования кристаллов ГМО для сканирования лазерного излучения.

Литература

1. Кузьминов, Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением // Ю.С. Кузьминов. – М.: Наука, 1982.
2. Рабинович, А.Э. / А.Э. Рабинович, Л.И. Сафонов // Тезисы докладов на VI Всесоюзной конференции по сегнетоэлектричеству. – Рига: Изд-во ЛатвГУ, 1968.
3. Акустические кристаллы: справочник // М.: Наука, 1982. – С. 426.
4. Брызгалов, А.Н. Физические свойства кристаллов ГМО с примесями неодима / А.Н. Брызгалов, В.В. Мусатов // Материалы итоговой научной конференции ЧГПУ. – 1999. – С. 126–131.
5. 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.
6. Брызгалов, А.Н. Особенности доменной структуры кристаллов $(Gd_{1-x}Nd_x)_2(MoO_4)_3$ / А.Н. Брызгалов, Б.М. Слепченко, Б.П. Виравчев // Известия высших учебных заведений. Серия «Физика». – Томск: 1989. – № 11. – С. 111–113.
7. Злоказов, М.В. Взаимодействие зигзагообразной и плоской доменных границ в кристаллах $Gd_2(MoO_4)_3$ в электрическом поле / М.В. Злоказов, Н.А. Тихомирова // Кристаллография. – 1987. – Т. 32. – Вып. 3. – С. 788–791.
8. Федорова, С.А. Влияние магнитного поля на формирование структуры ГМО в области фазового перехода / С.А. Федорова, Н.Л. Цинман // Кристаллография. – 1987. – Т. 3. – Вып. 4. – С. 1047–1048.
9. Струков, Б.А. Сегнетоэлектричество // Б.А. Струков. – М.: Наука, 1979.

Поступила в редакцию 23 марта 2009 г.

THE ELECTRO-OPTICAL PROPERTIES OF THE CRYSTALS OF GADOLINIUM MOLYBDATE (GDM) WITH THE NEODYMIUM ADDITION

The article gives the results of research of changes in dielectric properties, tangent of loss and domain structure of GDM crystals with neodymium addition under the influence of external action. The dependence of domain boundaries position upon electric field action is defined. The domain boundaries form a diffraction grating with variable spacing and it enables to control the divergence of radiation. The crystals with controllable value of index and time-expanded transition to another phase can be used for scanning of laser radiation.

Keywords: crystals quartz, non-equilibrium thermodynamics, self-organization, profiling, formation.

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.

Kabilov Nail Firdasovich – Post-Graduate Student, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Кабиллов Наиль Фирдавсович – аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: nael.kabilov@gmail.com

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

Ахметшин Константин Флюорович – аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: axmox@ya.ru

ЗАВИСИМОСТЬ СОВЕРШЕНСТВА И ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ КРИСТАЛЛОВ РУБИНА ОТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ

А.Н. Брызгалов, А.В. Колотилов, В.М. Акимова

Экспериментально установлено, что совершенство кристаллов рубина и энергии излучения связаны с термодинамическими условиями выращивания кристаллов способом Вернейля, внедрением примеси титана и использованием шихты оксида алюминия α - фазы.

Ключевые слова: кристалл рубина, α -фаза, дефекты, фазовая диаграмма, излучение, концентрация.

Введение

Монокристаллы рубина нашли широкое применение: а) в квантовой оптике в качестве активных элементов ОКГ, б) для технических целей как материал, обладающий высокой механической прочностью и радиационной стойкостью.

Свойства кристаллов рубина

В состав кристалла рубина входят ионы O^{2-} , которые располагаются в плоскостях (0001) рядами параллельно граням кристалла $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)$. Между слоями ионов кислорода располагаются ионы алюминия Al^{3+} , занимая 2/3 октаэдрических пустот. В кристаллах, используемых в квантовой оптике, ионы хрома составляют 0,05 вес %, изоморфно замещая ионы алюминия. Слоями плотной упаковки являются (0001), $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)$ и $(1\ 0\ \bar{1}\ 1)$, по которым может проходить смещение в кристаллах в результате термоупругих и концентрационных напряжений, образование дислокаций базисных, призматических, 60-градусных и границ блоков. В кристаллах в процессе выращивания наблюдаются макровключения, которые также являются источником дислокаций и упругих напряжений.

При исследовании совершенства кристаллов, полученных из раствора и расплава выращиванием по разным кристаллографическим направлениям, установлено [1], что наиболее совершенную структуру имеют кристаллы, выращенные по направлениям $[1\ 0\ \bar{1}\ 1]$ и $[1\ 1\ \bar{2}\ 0]$. Кристаллы в направлении [0001] не растут. Полученные в направлении $[1\ 0\ \bar{1}\ 0]$ имеют пластинчатое строение с границами параллельными пассивной грани (0001), а выращенные в направлении $[2\ 2\ \bar{4}\ 3]$ отличаются большой плотностью макровключений в силу того, что поверхность роста $(2\ 2\ \bar{4}\ 3)$ имеет ступенчатое строение.

В рассматриваемом случае использовались кристаллы, полученные из расплава методом Вернейля, выращенные в направлении $[1\ 1\ \bar{2}\ 0]$.

С развитием оптоэлектроники, использованием лазеров для получения голограмм, создания и передачи информации по оптическим каналам возросли требования к совершенству излучения и возник ряд задач практического характера [2]:

- 1) добиться сохранения мощности излучения при работе оптического квантового генератора (ОКГ) длительное время,
- 2) получить кристаллы рубина для использования в качестве активных элементов ОКГ с минимальной расходимостью излучения,
- 3) определить возможность получения кристаллов с высокой степенью поляризации излучения,
- 4) получить излучение с однородным распределением интенсивности.

Методы исследования и результаты

В [3, 4] установлено, что недостатки лазерного излучения связаны с дефектами кристаллов рубина, полученных во время выращивания. В данной работе представлены результаты исследо-

вания совершенства кристаллов рубина в процессе их выращивания методом Вернейля. Для исследования совершенства кристаллов использовались методы гидротермального травления, рентгеновский метод Фудживара, оптические методы опорного пучка и термолюминесценции.

Характеристика фазовой диаграммы системы

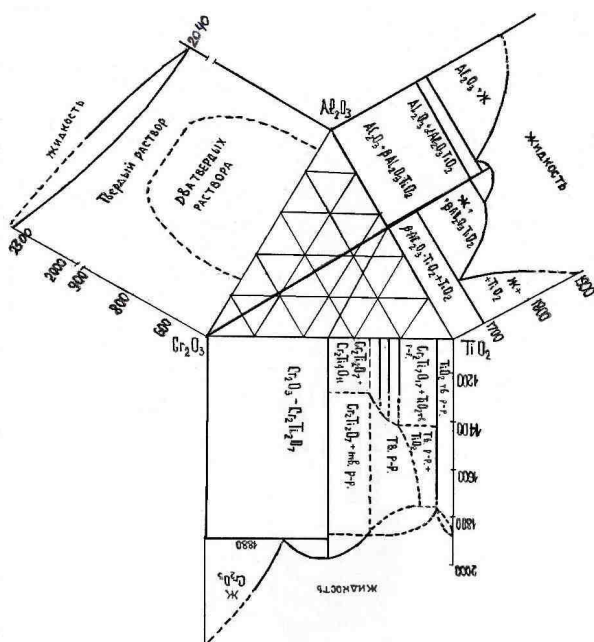


Рис. 1. Диаграмма состояния Al₂O₃-Cr₂O₃-TiO₂

Исходили из того, что монокристалл рубина представляет собой твердый раствор оксида хрома в оксиде алюминия, воспользовались тройной диаграммой растворимости оксида хрома в оксиде алюминия Al₂O₃-Cr₂O₃-TiO (рис. 1) [5, 6]

Рассмотрим свойства диаграммы по отдельным участкам.

Первый участок диаграммы Al₂O₃ и Cr₂O₃.

Температура плавления Al₂O₃ составляет 2050 °С, а для Cr₂O₃ равна 2300 °С, поэтому при выращивании из расплава в кристалл рубина попадают макровключения (непроплавы) оксида хрома, которые являются источниками дефектов. Необходимо было снизить температуру плавления оксида хрома.

Второй участок диаграммы Cr₂O₃ и TiO₂

В состав этого участка входит оксид Cr₂O₃ и комплексы Cr₂Ti₂O₇ с температурой плавления 1880 °С. В этом случае при наличии титана концентрации 0,003 вес. % раствор-

имость оксида хрома возрастает, толщина слоя расплава на поверхности растущего кристалла увеличивается в 2 раза и происходит более равномерное распределение ионов хрома в объеме кристалла.

Третий участок Al₂O₃ и TiO₂

В состав этого участка входит оксид Al₂O₃, β-Al₂O₃ и TiO. Причем β-фаза имеет кубическую решетку, а кристалл рубина – тригональную. В тонком слое расплава фаза β не успевает перейти в α-фазу и создает упругие напряжения в кристалле. При более высокой температуре образуется состав Al₂O₃, α-Al₂O₃ и TiO₂, где фаза – α-Al₂O₃ имеет тригональную решетку, сходную с решеткой кристалла рубина. Повышением температуры или путем термической обработки можно получить кристаллы без дислокаций, используя шихту α-фазы.

Исследование кристаллов рубина методом опорного пучка

Суть метода опорного пучка заключается в следующем [7]. На пути пучка лазерного излучения с равномерным гауссовым распределением интенсивности излучения прошедшего через длиннофокусную линзу, ставится кристалл рубина с отполированными торцевыми поверхностями. Получают два изображения расходимости пучка: в ближнем поле вблизи торца кристалла и в дальнем в фокальной плоскости. Исследуемые кристаллы с геометрической осью $[1\ 1\ \bar{2}\ 0]$ были разделены на три группы (рис. 2).

Кристаллы первой группы получены без примеси титана из шихты β-фазы с кубической решеткой. В центральной области кристалла имеется скопление криволинейных границ блоков. На изображении лазерного пучка наблюдаем диффузное рассеяние и деполяризацию его в результате различной ориентации блоков. Влияние границ зонарности проявляется слабо.

Кристаллы второй группы получены с применением шихты α-фазы с тригональной решеткой, но без примеси титана. Границы зонарного распределения примеси хрома по плоскости (0001) выделяются отчетливо. Ширина полос составляет ~10⁻⁴ м, которые создают дифракционную картину расходимости в виде лучей в направлении оптической оси кристалла [0001]. Вместо криволинейных границ блоков проявляются прямолинейные границы, параллельные оси [0001],

разделяющие кристалл на полосы шириной $\sim 10^{-3}$ м. Они образуют дифракционные лучи рассеяния в направлении перпендикулярном оптической оси [0001]. Углы расходимости при дифракционном эффекте определяются формулой

$$Q = 1/22 \lambda/d,$$

что составляет $\sim 22,2'$ – для полос границ зональности и $\sim 0,22'$ – для полос границ блоков.

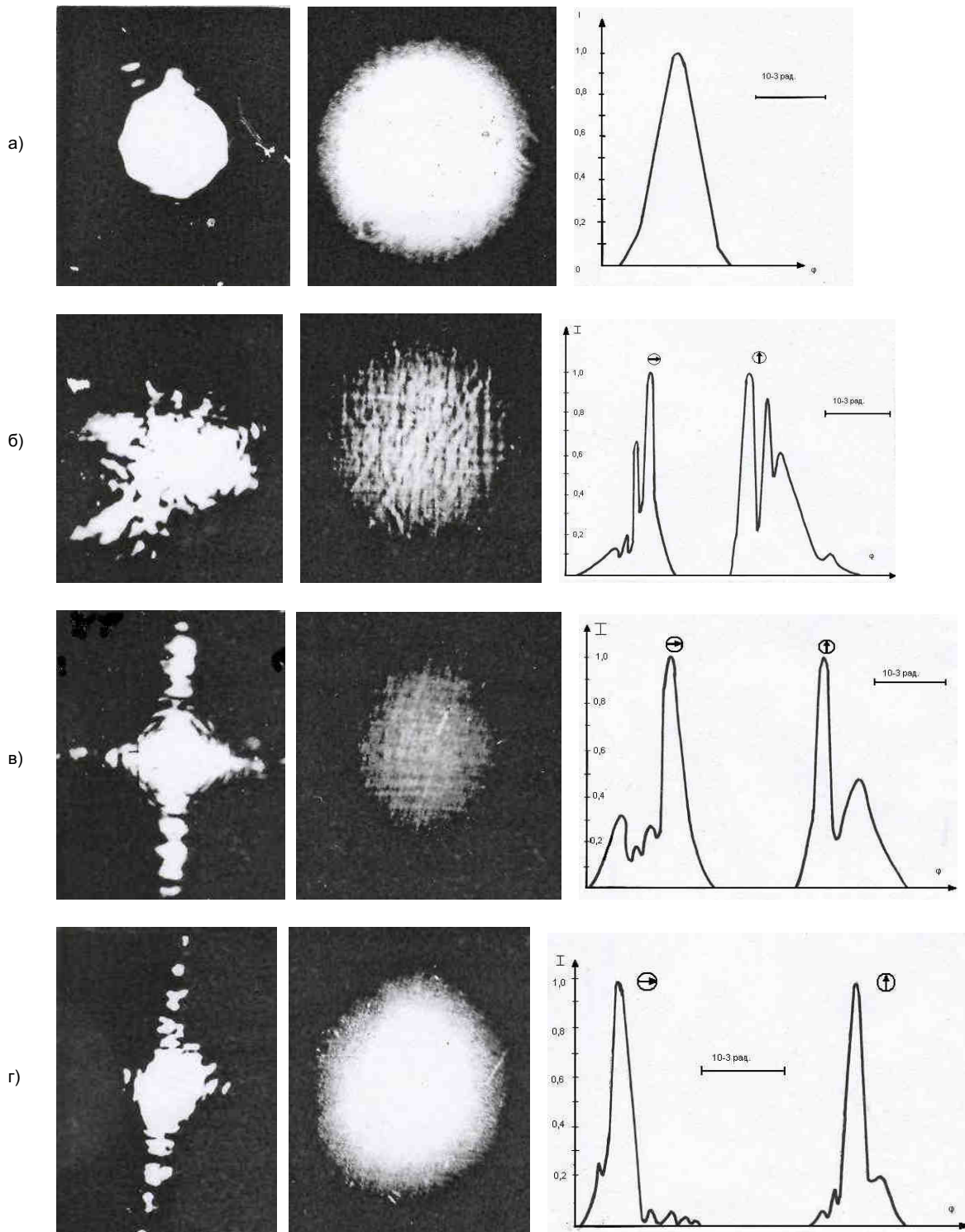
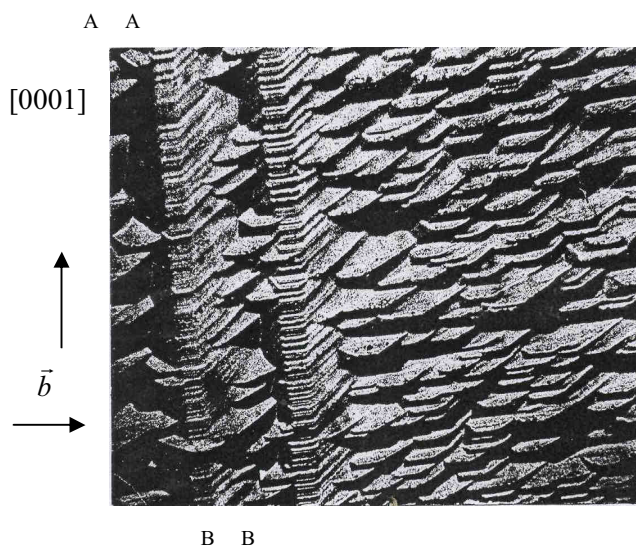


Рис. 2. Дифракционно-теневые картины кристаллов рубина и распределение интенсивности излучения: а) опорный пучок; б) кристалл, выращенный без Ti на шихте β-фазы; в) кристалл, выращенный без Ti на шихте α-фазы; г) кристалл, выращенный с Ti на шихте α-фазы

Кристаллы третьей группы. Кристаллы получены с примесями оксида титана с применением шихты α -фазы. Они имеют минимальную плотность границ блоков, а границы зонарности проявляются слабо, но наблюдается связанное с ними дифракционное рассеяние.

Прямолинейные границы блоков составлены из краевых базисных дислокаций системы: (0001) – плоскость скольжения, линия дислокации $L = [1\ 1\ \bar{2}\ 0]$ и вектор Бюргерса



$\vec{b} = [1\ 0\ \bar{1}\ 0]$. Линии дислокаций выходят на плоскость $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)$ и образуют границы блоков вдоль оси $[0001]$ в плоскости $(1\ 0\ \bar{1}\ 0)$ (рис. 3).

Методом Фудживара определялся критерий разворота границ блоков на единицу объема. $A = Q/V$ составляющий разворот угла между смежными блоками на единицу объема. На рис. 4 представлены графики изменения блочности вдоль оси роста в кристаллах с примесью титана и без неё. Отчетливо просматривается, что плотность блоков у кристаллов без примеси титана возрастает и не меняется у кристаллов с титаном.

Рис. 3. Субструктура кристалла рубина среза $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)$ $\times 40$, выявленные гидротермальным травлением границы блоков.

АВ – границы блоков. $b = [1\ 0\ \bar{1}\ 0]$

Выращивание кристаллов проводят в газовой водородно-кислородной среде. Использовалась трехканальная горелка. В центральный канал поступает шихта и кислород $\sim O_{ц}$, через средний канал поступает водород, через периферийный снова поступает кислород $v \sim O_{п}$.

Кислородно-водородная среда определяет температурный процесс и характер среды. При $H/O > 2$ среда восстановительная, а при $H/O < 2$ окислительная. При выращивании кристалла в переменной окислительно-восстановительной среде потенциала $\Delta O = O_{ц} - O_{п}$ без добавки титана блочность возрастает, а у кристаллов с титаном не меняется (рис. 4).

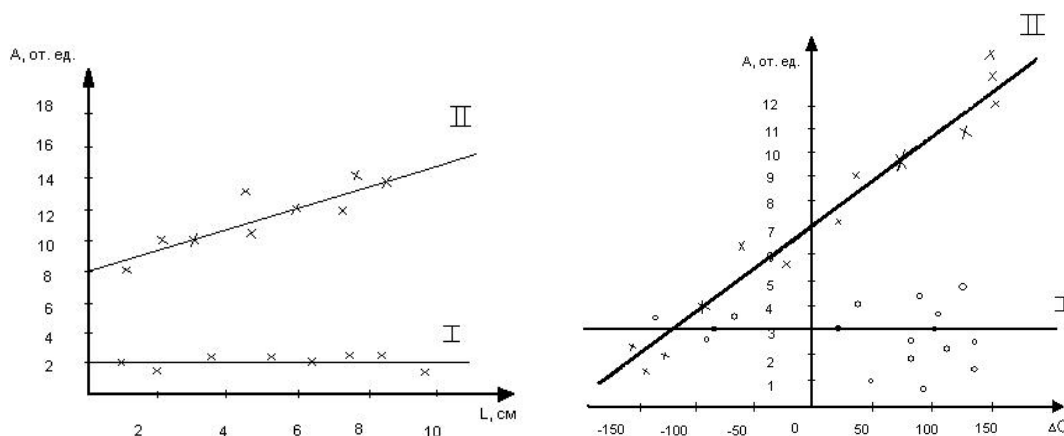


Рис. 4. а) распределение блочности в направлении оси кристалла: I – для кристалла с Ti, II – для кристалла без Ti; б) зависимость блочности от изменения окислительно-восстановительного потенциала пламени горелки $\Delta O = O_{ц} - O_{п}$: I – для кристалла с Ti, II – для кристалла без Ti

Сохранение мощности излучения

Кристаллы выращивались способом Вернейля из расплава в водородно-кислородном пламени горелки. Температура и распределение интенсивности пламени определяются окислительно-восстановительным потенциалом. Кристаллы, полученные в восстановительной среде при дли-

тельном применении в качестве активного элемента ОКГ или при облучении ионизирующим излучением принимают оранжевую окраску, а в спектре образуется максимум на длине волны 315 нм, соответствующий ионам Cr^{4+} вместо активных ионов Cr^{3+} , что приводит к снижению мощности ОКГ на 15–20 % [8].

Это связано с реакцией кислородных вакансий с излучением $h\nu$: $\text{O}^{2-} + h\nu = \text{e}^- + \text{O}^{1-}$ в дальнейшем $\text{Cr}^{3+} + \text{O}^{1-} = \text{Cr}^{4+} + \text{O}^{2-}$, потенциал ионизации ионов $\text{Cr}^{3+} = 0,51$ эВ, а ионов $\text{Ti} = 0,43$ эВ.

При последующей реакции получим $\text{Cr}^{3+} + \text{O}^{1-} + \text{Ti}^{3+} = \text{Cr}^{3+} + \text{Ti}^{4+} + \text{O}^{2-}$, четырехвалентное состояние ионов титана более устойчиво и они в данном случае играют роль буфера, сохраняя плотность трехвалентных ионов хрома и мощность излучения ОКГ. С этой целью в кристаллы вносят примесь титана 0,003 вес. %.

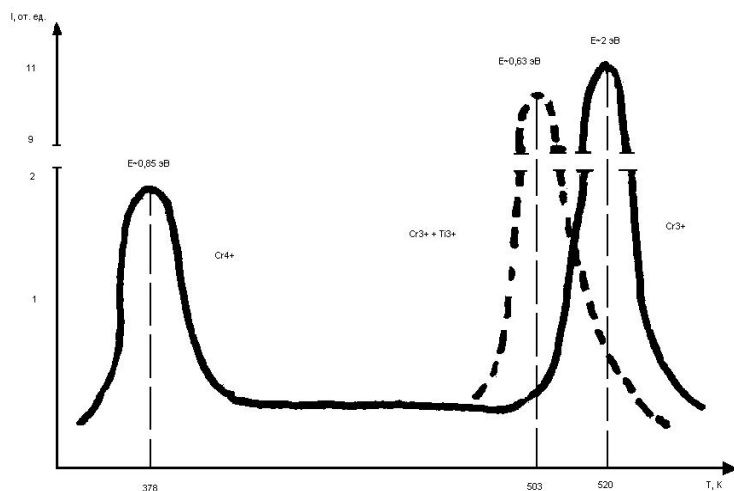


Рис. 5. Графики кристаллов рубина, получены методом термолюминесценции: сплошными линиями – для кристалла без Ti, пунктирными – для кристалла с Ti

примесь титана проявляется только один максимум при $T_m = 503$ К (рис. 5), сдвинутый в сторону меньшей температуры на 17 К.

Таким образом, с помощью ионов титана малой концентрации и применением шихты α -фазы удалось решить проблемные задачи.

Литература

1. Брызгалов, А.Н. Свойства и дефекты оптических кристаллов // автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук / А.Н. Брызгалов. – Уфа, 1998. – 32 с.
2. Акуленок, К.М. Влияние блочной структуры и плоскостей скольжения на расходимость лазерного излучения кристаллов рубина / К.М. Акуленок, Х.С. Багдасаров, В.С. Попков и др. // Кристаллография. – 1967. – Т. 12. – 286 с.
3. Брызгалов, А.Н. Связь расходимости лазерного пучка с распределением примеси хрома и структурой кристалла рубина / А.Н. Брызгалов, Н.П. Тиханов, В.Н. Пучков // Физика кристаллизации. – Калинин: КГУ, 1982. – С. 58–62.
4. Hamelin, M. Contribution a l'etude des reactions a l'etat solide a hautes temperatures dans les systems $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ / M. Hamelin // Bull. Soc, Chim. France. – 1957. – № 11–12.
5. Гулько, Н.В. Петрографическое исследование твердых растворов в системах $\text{MgO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ / Н.В. Гулько // Труды шестого совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. – М.: АН СССР, 1962. – С. 287–294.
6. Ананьев, Ю.А. Оптические резонаторы и проблемы расходимости лазерного пучка / Ю.А. Ананьев. – М.: 1979. – 109 с.
7. Зависимость интенсивности излучения кристаллов рубина от их совершенства / А.Н. Брызгалов, Ю.В. Пчелен, Л.С. Довгер, Г.И. Романов // Физика кристаллизации. – Тверь, 1999. – С. 112–119.

8. Грум-Гжимайло, С. В. Спектры рубина / С.В. Грум-Гжимайло, Л.Б. Пастернак, Д.Т. Свиридов и др. // Спектроскопия кристаллов: сб. науч. тр. – М.: Наука, 1966. – С. 168–182.

Поступила в редакцию 25 февраля 2009 г.

DEPENDANCE OF PERFECTION AND RADIATIVE ABILITY OF RUBY CRYSTALS UPON THERMODYNAMIC CONDITIONS OF GROWTH

Experimentally it was stated that the perfection of ruby crystals and energy of radiation are connected with the thermodynamic conditions of Verneuil growth, introduction of neodymium impurity and usage of aluminium oxide mixture of α -phase.

Keywords: ruby crystal, α -phase, defects, phase diagram, radiation, concentration.

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, кафедры общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: axmox@ya.ru

Kolotilov Aleksandr Valerevich – Post-Graduate Student of the General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Колотиллов Александр Валерьевич – аспирант, кафедры общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

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

Акимова Вера Михайловна – аспирант, кафедры общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: nehestno@mail.ru

О САМООРГАНИЗАЦИИ И ПРОФИЛИРОВАНИИ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА В УСЛОВИЯХ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

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

На примере кварца рассмотрены вопросы, связанные с самоорганизацией и профилированием кристаллов кварца в условиях неравновесной термодинамики.

Ключевые слова: кристаллы, кварц, неравновесная термодинамика, самоорганизация, профилирование, формирование.

Самоорганизация и хаос – это основные структурные характеристики процесса кристаллизации. В них проявляется противоборствующий характер тенденции к порядку в условиях неравновесной термодинамики. В представленной работе с этих позиций рассматривается формирование кристаллов кварца, которые выращивали в автоклавах – сосудах высокого давления в содовом растворе в неравновесных термодинамических условиях: в нижней зоне автоклава размещался исходный материал – шихта, а в верхней с более низкой температурой – затравочные кристаллы. В зоне растворения шихты раствор насыщается кристаллообразующим веществом, которое в растворе находится в беспорядочном состоянии. Под действием разности температур и плотности раствор перемещается из зоны растворения в зону роста, где он становится пересыщенным. Избыток вещества выделяется из раствора, попадает на поверхность затравочного кристалла, диффундирует и встраивается в его решетку в определенном порядке. Проявляются два процесса: диффузионный, определяющий доставку вещества к кристаллу, и кинетический, обуславливающий встраивание вещества в решетку кристалла.

Система кристалл – раствор открытая и происходит поглощение энергии извне. Оба процесса, растворение и кристаллизация подчиняются второму началу термодинамики, который определяет вероятность протекания процесса и связан с энтропией: в зоне растворения энтропия возрастает, а в зоне роста уменьшается. Согласно уравнению Больцмана изменение энтропии в процессе кристаллизации пропорционально отношению термодинамических вероятностей кристалла и раствора:

$$\Delta S = k \ln \frac{W_k}{W_p}.$$

Формирование кристалла на затравочных кристаллах проходит в две стадии: регенерации и собственного роста. На стадии регенерации нарастание кристалла проходит с большой скоростью по плоскостям с высокой поверхностной энергией, в частности $c - (0 \ 0 \ 0 \ 1)$, $+n - (1 \ 1 \ \bar{2} \ 0)$, $-n - (\bar{1} \ \bar{1} \ 2 \ 0)$, $s - (1 \ 1 \ \bar{2} \ 1)$ и $x - (1 \ 5 \ \bar{6} \ 1)$. Пирамиды регенерационных поверхностей постепенно вытесняются гранями с минимальной поверхностной энергией $R - (1 \ 0 \ \bar{1} \ 1)$, $r - (0 \ 1 \ \bar{1} \ 1)$. В дальнейшем формирование проходит нарастанием по медленно растущим граням ромбоэдров. Нарастанием по ромбоэдрам и граням тригональной призмы формируются грани гексагональной призмы $(1 \ 0 \ \bar{1} \ 0)$; кристалл принимает стационарную форму.

Скорость роста кристалла пропорциональна изменению энтропии. Согласно [1, 2]

$$\frac{dS}{dt} = \int \sigma dV,$$

где $\int \sigma dV$ – полный поток энтропии по всему объему системы. Учитывая, что $\sigma = \frac{1}{T} \sum x_i y_i$, где T – температура, x_i – движущая сила, y_i – поток массы. В свою очередь, $x_i = \Delta \mu$, где $\Delta \mu = \mu_p - \mu_k$ – разность химических потенциалов кристаллообразующих частиц в растворе и на

растущей поверхности кристалла, $\beta(\rho, \varphi)$ – кинетический коэффициент встраивания частиц в решетку кристалла, ρ и φ – полярные координаты растущей поверхности. Получим уравнение

$$\sigma = \frac{1}{T} \sum \beta \Delta \mu^2 .$$

Для поверхностей, нарастающих на стадии регенерации, коэффициенты встраивания частиц в решетку имеют большую величину, а потому переход от неупорядоченного расположения частиц в растворе в упорядоченное состояние в кристалле на стадии регенерации проходит с большой скоростью. В этом проявляется первый принцип Ле-Шателье, когда система стремится быстрее сбросить энергию [2].

Следовательно, скорость роста кристалла и поток энтропии зависят от коэффициента β – встраивания частиц в решетку на поверхности кристалла, состояние которой определяется кристаллографической ориентировкой и величиной $\Delta \mu$. Значение β можно определить из уравнения $\beta = \frac{\Delta \rho}{\Delta c} v$, где $\Delta \rho$ – разность плотностей кристалла и раствора, $\Delta c \approx \gamma \Delta T$ – пересыщение раствора, v – скорость роста грани.

Из [5] следует, что предельная скорость нарастания по грани $(0 \ 0 \ 0 \ 1)$ составляет 0,4 мм/сут, по грани $+n - 0,2$ мм/сут, по $-n - 0,15$ мм/сут. Нарастание по граням стационарной формы: по $(1 \ 0 \ \bar{1} \ 1)$ в 5,5 раз, по $(0 \ 1 \ \bar{1} \ 1)$ в 5,6 раз, и по грани $(1 \ 0 \ \bar{1} \ 0)$ в 11 раз меньше, чем по грани $(0 \ 0 \ 0 \ 1)$. Тогда при $\Delta \rho \approx 2$ г/см³, $\Delta T = 10$ и $\gamma \approx 3 \cdot 10^{-3}$ г/см³ получим следующие значения: $\beta_c \approx 3 \cdot 10^{-5}$ см/с, $\beta_R \approx 6 \cdot 10^{-6}$ см/с, $\beta_m \approx 3 \cdot 10^{-6}$ см/с. Нарастание по граням стационарной формы роста проходит со скоростью на порядок ниже, чем по поверхностям стадии регенерации.

Для потока с незначительным отклонением от стационарного состояния имеем:

$$\delta \int \sigma dV = 0, \text{ т. е. } \frac{d^2 S}{dt^2} = \min ,$$

где δ – знак вариации. Полная скорость производства энтропии с учетом, что при постоянной скорости роста увеличение поверхности пропорционально квадрату времени, составляет [2]

$$\frac{dS}{dt} = \frac{t^2 \Delta \mu^2}{T} f \iint \beta d(\rho, \varphi) .$$

В процессе роста скорость производства энтропии возрастает и кристалл должен приобрести форму с минимальной поверхностной энергией, препятствующую скорости возрастания энтропии. В этом случае подинтегральное выражение уравнения должно стремиться к минимуму.

У кристаллов кварца в процессе регенерации формируются поверхности с гранями минимальной поверхностной энергией $R - (1 \ 0 \ \bar{1} \ 1)$, $r - (0 \ 1 \ \bar{1} \ 1)$ и $m - (1 \ 0 \ \bar{1} \ 0)$, которые устойчивы к изменениям условий роста. Следовательно, при отклонении системы от стационарного состояния в ней возникают изменения, возвращающие систему в прежнее состояние согласно второму принципу Ле-Шателье.

Полученное выражение для изменения скорости энтропии в процессе роста кристалла является аналогом уравнения Гиббса–Кюри для равновесного состояния системы кристалл – раствор, определяющим конечную форму роста кристалла:

$$\sum \sigma_i S_i = \min, \quad V = \text{const} ,$$

где σ – удельная поверхностная энергия, S – площадь соответствующей грани, V – объем кристалла. Преимущество уравнений неравновесной термодинамики в том, что они отражают последовательность формирования внешней формы кристаллов с переходом от неустойчивой формы к устойчивой.

Образование стационарной формы роста лежит в основе самосовершенствования и профилирования кристаллов.

В случае зарастания внутренних полостей кристалла подинтегральное выражение должно стремиться к максимуму, принимая вид [4]:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{t^2 \Delta\mu^2}{T} f \iint_{\beta} \frac{1}{\beta} d(\rho, \varphi).$$

Таким образом, внешняя форма кристаллов ограничивается плоскостями с минимальной поверхностной энергией, а внутренняя полость зарастает поверхностями с максимальной скоростью роста.

Профилирование внешней формы кристаллов кварца и зарастание полостей

Рассмотрим несколько случаев формирования кристаллов на плоской затравке среза $(0\ 0\ 0\ 1)$.

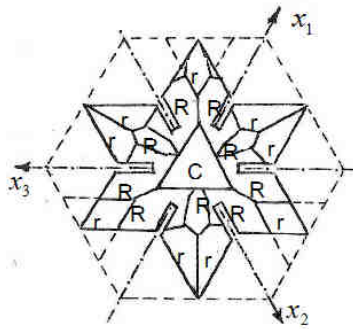


Рис. 1. Формирование кристалла в виде шестиконечной звезды, контуры которой совпадают с пассивными гранями $(1\ 0\ \bar{1}\ 0)$

1. Из пластинки среза $(0\ 0\ 0\ 1)$ вырезана затравка в виде шести лучевой звезды, контуры которой совпадают с плоскостями $(1\ 0\ \bar{1}\ 0)$. На поверхности пластинки выполнены надрезы по трем направлениям параллельно пассивным граням $(1\ 0\ \bar{1}\ 0)$. В результате поверхность затравки разделится на ромбовидные ячейки, каждая из которых в процессе роста будет формироваться независимо от других гранями ромбоэдров (рис. 1). Вырезано шесть полостей параллельно граням m . По мере роста кристалла три полости в положительном направлении оси x за счет трапецоэдра $(1\ 5\ \bar{6}\ 1)$ зарастают.

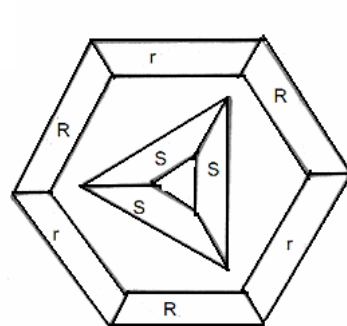
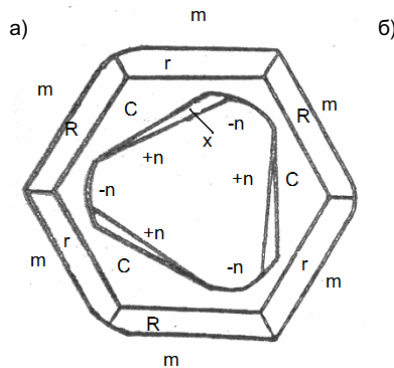


Рис. 2. Заращивание кристалла в форме кольца: а) начальный этап заращивания; б) конечный этап заращивания

2. Используется затравка в виде кольца. Нарастанием по граням тригональной призмы $+n$ и $-n$ кристалл в плоскости $(0\ 0\ 0\ 1)$ приобретает гексагональную внешнюю форму с гранями m , к которым примыкают грани r и R .

Во внутренней полости кристалла образуются грани тригональной призмы $+n$ и $-n$, к которым примыкают грани s и x . По мере роста кристалла полость постепенно зарастает активными гранями (рис. 2). Таким образом, внешняя форма кристалла образована гранями стационарной формы с минимальной поверхностной энергией, а внутренняя полость зарастает гранями с высокой поверхностной энергией.

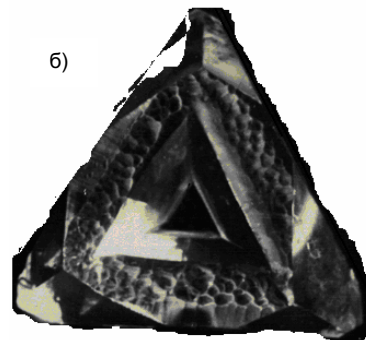
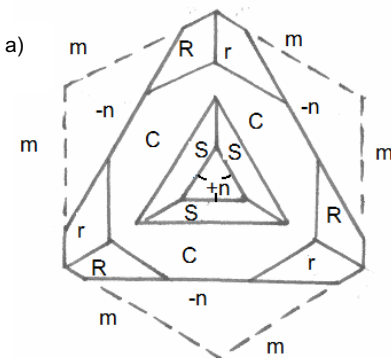


Рис. 3. Формирование кристалла на затравке треугольной формы: а) схематичный рисунок; б) внешний вид

3. Затравка имеет треугольную форму. Внутренние стороны затравки совпадают с гранями $+n$, а внешние с $-n$. Скорость нарастания по внутренним граням в 1,3 раза больше, чем по внешним. На внутренние грани опираются активные поверхности дипирамиды $s - (1\ 1\ \bar{2}\ 1)$. Нарастанием по граням отрицательной

тригональной призмы $-n$ формируются пассивные грани $m - (1 \ 0 \ \bar{1} \ 0)$ и гексагональная форма кристалла. На внутренние поверхности опираются грани трапецоэдра x . Внутренняя полость кристалла постепенно зарастает нарастанием по активным поверхностям $+n$ и x (рис. 3). Таким образом, внешняя форма кристалла независимо от геометрической формы затравки на последней стадии формируется медленно растущими гранями, а внутренняя полость зарастает быстро растущими гранями.

Литература

1. Пригожин, И. Введение в термодинамику необратимых процессов // И. Пригожин. – М: Изд-во иностр. лит., 1960. – 118 с.
2. Трейвус, Е.Б. Термодинамическая трактовка неравновесных форм кристаллов / Е.Б. Трейвус // Кристаллография. – 1967. – Т. 12. – Вып. 3. – С. 508–509.
3. Брызгалов, А.Н. Зависимость дефектности кристаллов кварца от геометрической формы затравки / А.Н. Брызгалов, В.В. Мусатов // Физика кристаллизации: сб. науч. тр. – Тверь: ТГУ, 1999. – С. 104–108.
4. Брызгалов, А.Н. Связь между неравновесными формами роста и растворения кристаллов кварца / А.Н. Брызгалов, В.В. Мусатов // Физика кристаллизации: сб. науч. тр. – Тверь: ТГУ, 1999. – С. 45–48.
5. Брызгалов, А.Н. Свойства и дефекты оптических кристаллов (кварц, корунд, гранат): автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук / А.Н. Брызгалов. – Уфа, 1998. – 32 с.
6. Совершенство, физические свойства и самоорганизация кристаллов кварца / А.Н. Брызгалов, А.В. Фокин, В.В. Мусатов, О.Н. Фалькова // Мир минералов, кристаллов и наноструктур. – Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2008. – С. 258–266.

Поступила в редакцию 3 марта 2009 г.

ON SELF-ORGANISING AND PROFILING OF QUARTZ CRYSTALS IN CONDITIONS OF NON-EQUILIBRIUM THERMODYNAMICS

By the example of quartz the article considers the issues of quartz crystal self-organization and profiling in conditions of non-equilibrium thermodynamics.

Keywords: crystals quartz, non-equilibrium thermodynamics, self-organization, profiling, formation.

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, кафедры общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

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

Фалькова Ольга Николаевна – аспирант, кафедры общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.
e-mail: falkovaon@mail.ru

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

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

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ В ПРОЦЕССЕ КОНДЕНСАЦИИ ИЗ ПЕРЕСЫЩЕННОГО ПАРА

А.Г. Воронцов

Проведено моделирование методом молекулярной динамики процессов зарождения и роста кластеров меди в аргоновой среде для ряда температур и плотностей. Получена картина процессов, протекающих при зарождении и росте кластеров из пересыщенного металлического пара. Приведены зависимости времени образования критического зародыша и скорости дальнейшего роста кластеров от концентрации мономеров и температуры. Были проверены основы классической теории нуклеации и выработаны рекомендации по использованию результатов молекулярно-динамического моделирования для использования в методах динамики сплошной среды.

Ключевые слова: металлические наночастицы, конденсация, численный эксперимент.

Введение

Одной из задач, требующей многомасштабного подхода, является задача моделирования процесса формирования металлических нанопорошков методом испарения-конденсации [1]. Данный метод имеет высокий КПД и часто используется для получения нанопорошков в промышленных масштабах. Установка для получения металлических наночастиц представляет собой вакуумированную камеру, через которую продувается инертный газ, обычно Ar, и поддерживается давление около 100 Па. На дне камеры установлена ванна с расплавом требуемого металла, которая разогревается до температур 800–2300 К. Частицы испаряющегося металла уносятся мощными конвективными потоками и, охлаждаясь молекулами инертного газа, активно конденсируются в объеме и осаждаются на стенках, крышке и дне камеры. Для оптимизации режимов работы подобной установки необходимо учитывать как макропараметры, связанные с конвективными течениями, потоками теплоты и диффузией компонентов, так и микропараметры (скорости образования, роста, агрегатное состояние кластеров).

Параметрами, необходимыми для выполнения моделирования методами газодинамики, являются скорость образования и роста кластеров в пересыщенном металлическом паре. К сожалению, эти параметры имеют сложную зависимость от размеров кластеров и параметров среды, а классическая теория зародышеобразования, предложенная Беккером и Дорингом [2], только качественно может описать данные зависимости. Более общие теории – теория гетерогенных флуктуаций Френкеля [3] и динамическая теория нуклеации Зельдовича [4] требуют для применения таких параметров, которые относятся к вероятностным процессам столкновения кластеров различных размеров и, следовательно, не могут быть получены с количественной точностью в эксперименте. Один из возможных выходов – использование метода молекулярной динамики, т.е. непосредственного моделирования роста кластеров в пересыщенном паре.

Целью работы является получение методом молекулярной динамики параметров зарождения и роста нанокластеров для дальнейшего их использования при моделировании процессов газофазной конденсации методами динамики сплошной среды. Одна из серьезных проблем при достижении данной цели заключается в невозможности получить микроскопические (атомные) параметры непосредственно для условий в рабочей камере, т.к. для реальных плотностей металлического пара ($\approx 0,02 \text{ кг/м}^3$) процессы зарождения кластеров проходят за время порядка десятков – сотен микросекунд, что превосходит вычислительные возможности метода молекулярной динамики (МД) даже при использовании мощных многопроцессорных вычислительных кластеров.

В связи с этим нами решались две задачи: **первая** – изучение динамики формирования и роста кластеров, их структуры и свойств для приемлемых, с точки зрения МД моделирования, плотностей, при которых возможно получение статистически достоверных результатов; **вторая** – описание закономерностей процессов зарождения и роста кластеров в зависимости от температуры и плотности мономеров для построения реалистичного прогноза в области низких плотностей металлического пара.

Метод

При моделировании использовался пакет LAMMPS [5], разработанный в лаборатории Сандиа (США). Система состояла из атомов металла (Cu) и атомов буферного газа (Ar). Взаимодействие атомов меди описывалось EAM потенциалом [6], учитывающим парные и непарные взаимодействия в металле. Взаимодействия Ar–Ar и Cu–Ar описывались потенциалом типа Леннарда-Джонса.

Размеры ячейки подбирались для задания начальной плотности металлического пара ($0,72\text{--}0,09\text{ кг/м}^3$) в расчете на 10 000 атомов металла. Первоначально система перемешивалась при высокой температуре, а затем температура уменьшалась. Дальнейшее регулирование температурного режима осуществлялось только через столкновения с атомами буферного газа (10 000 атомов Ar), которые постоянно поддерживались при определенной температуре. Такой процесс охлаждения отвечает условиям получения кластеров, когда скрытая теплота отводится только от поверхности кластера посредством столкновения с холодными атомами буферного газа. Нами были изучены модели, буферный газ в которых поддерживался при температурах 300 К, 1000 К, 1500 К, 2000 К, так как эти температуры полностью покрывают диапазон температур в рабочей камере производственной установки.

Для задания условий нуклеации и роста кластеров были испробованы **2 режима** поддержания числа частиц в системе: **постоянное число атомов металла** в модельной ячейке и **атомы металла добавляются в ячейку** по мере образования кластеров. Начальная стадия нуклеации проходит в первом и втором случаях одинаково, однако в первом случае процесс после стадии нуклеации очень быстро выходит на насыщение, когда все атомы металла формируют один или несколько кластеров и дальнейший их рост прекращается. Во втором случае после стадии нуклеации следует стадия роста кластеров за счет газа из мономеров, что является предпочтительным для целей данной работы.

Нуклеация и рост кластеров

На основании кривых зависимости потенциальной энергии от времени (рис. 1), зависимости числа кластеров от времени (рис. 2) и зависимости размера максимального кластера от времени (рис. 3) можно сделать следующие выводы.

1. Уже на молекулярном уровне существует разделение между нуклеацией (зарождением кластеров) и их ростом. В первом процессе зависимость потенциальной энергии от времени описывается выражением $E_{pot}(t) \sim -\exp(t/\tau)$, а во втором – линейной зависимостью вида $E_{pot}(t) \sim -kt$.

2. Поведение системы в области нуклеации (от 0 до 52 нс, рис. 4, а, б, в) соответствует представлениям Френкеля [3] о наличии гетерофазных флуктуаций в пересыщенном паре, которые приводят к распределению кластеров по размерам $c_n \sim \exp(-\Delta G_n/kT)$, где ΔG_n – изменение энергии Гиббса при образовании кластера размера n из газовой фазы. Это положение полностью соответствует графикам рис. 2, 3, на которых видно, что за первые 40 нс число кластеров растет по экспоненциальному закону (рис. 2), а размер максимального кластера практически не изменяется (рис. 3).

Из того, что потенциальная энергия любого кластера меньше чем энергия пара и переход системы к статистически равновесному распределению сопровождается постоянным уменьшением потенциальной энергии, можно заключить, что количество связей в системе постоянно увеличивается, т.е. в системе идет направленная кластеризация. При этом скорость кластеризации до момента образования критического зародыша определяется потенциальным барьером свободной энергии $\Delta G_{n(crit)} > 0$, удерживающим систему от лавинной кластеризации. Наличие этого барьера определяет тепловую неустойчивость малых кластеров и целиком связано с энтропийным вкладом в свободную энергию. Преодоление энергетического барьера происходит постепенно, в соответствии с динамической теорией нуклеации Зельдовича [4] (рис. 4, б, в, г), а дальнейший рост кластеров идет из частично кластеризованной системы. Эти результаты подтверждают теорию Френкеля [3] и показывают возможность образования большого числа зародышей (рис. 4, д) и более интенсивной нуклеации в сравнении с классической теорией, в которой считается, что рост кластеров идет из одноатомного газа.

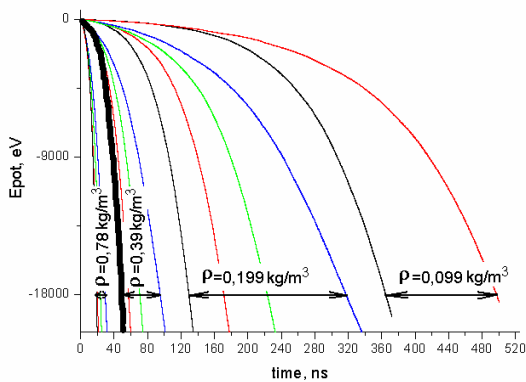


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии системы от времени с начала моделирования для различных плотностей системы и различных температур (300 К, 1000 К, 1500 К, 2000 К). Жирной линией выделена система ($T = 300 \text{ К}$, $\rho = 0,39 \text{ кг/м}^3$), для которой построены рис. 2–4

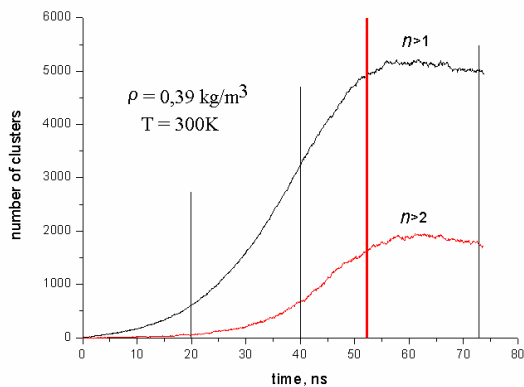


Рис. 2. Зависимость числа кластеров, состоящих из 2-х и более атомов ($n > 1$), и числа кластеров, состоящих из 3-х и более атомов ($n > 2$), от времени. Вертикальные линии соответствуют временам, для которых приведены снимки расположения атомов

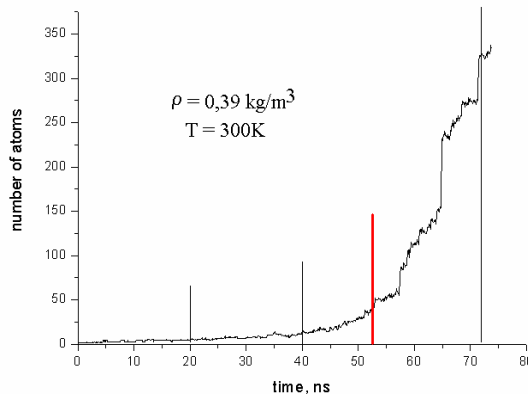


Рис. 3. Зависимость размера максимального кластера от времени. Вертикальные линии соответствуют временам, для которых приведены снимки расположения атомов

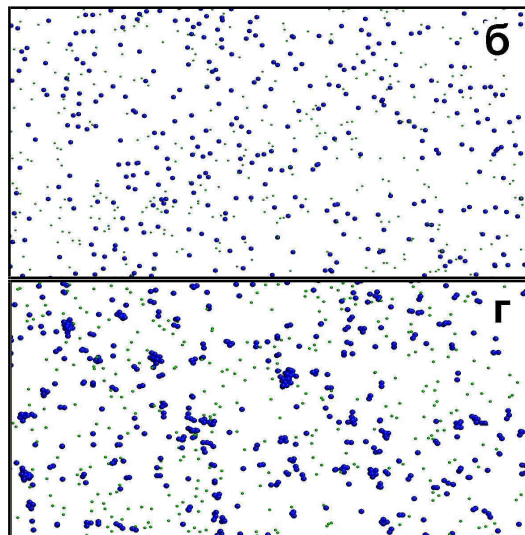
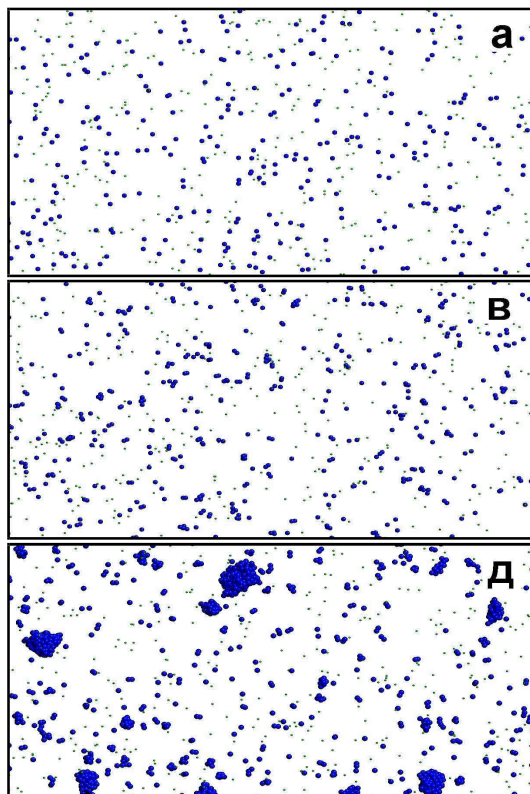


Рис. 4. Положение частиц в модели ($T = 300 \text{ К}$, $\rho = 0,39 \text{ кг/м}^3$) при различных значениях времени: а – 0 нс, б – 20 нс, в – 40 нс, г – 52 нс, д – 72 нс. Крупные точки – атомы металла, мелкие точки – атомы инертного газа

Сравнение с классической теорией

Оставляя за рамками вопрос о количественной точности классической теории и правомерности использования таких величин, как поверхностное натяжение и радиус кластера для кластеров из малого числа молекул можно сказать, что классическая теория нуклеации (см. например [7]) основана на нескольких предположениях, которые не подтверждаются при молекулярно-динамическом моделировании.

В классической теории пар считается одноатомным, и все реакции протекают путем присоединения или отделения мономера. Это обстоятельство опровергается наличием большого количества метастабильных димеров, потенциальный барьер образования которых существенно меньше, чем в классическом случае. На рис. 5 представлен график зависимости величины потенциального барьера ΔG_n от числа атомов в кластере, который был вычислен через квазиравновесное распределение кластеров по размерам: $\Delta G_n = C - kT \ln(c_n)$, где C – константа, определяющая начало отсчета энергии, а c_n – концентрация кластеров размера n . Для кластеров с размером больше критического используемый способ оценки свободной энергии не применим, т.к. распределение больших кластеров по размерам не является равновесным. Согласно полученной зависимости, разница в энергии между мономерами и димерами очень незначительная, а зависимость энергии кластера от числа частиц имеет классический вид $\Delta G_n = An^{2/3} - Bn$ [2], где A и B некоторые коэффициенты, только для кластеров с числом частиц большим 2. Полученные результаты хорошо описывается уравнением вида $\Delta G_n = A(n-2)^{2/3} - B(n-2)$.

Так же оказывается под сомнением утверждение о том, что малые кластеры не участвуют в процессе роста. Это можно увидеть из сравнения формы теоретической кривой коэффициента роста β (отношение числа актов роста к числу актов распада) и экспериментально полученных результатов, представленных на рис. 6. Качественное сравнение показывает, что теоретическая кривая монотонно возрастает и имеет небольшую кривизну для кластеров малого размера, а экспериментальные результаты показывают подобную зависимость только для кластеров с размерами 4 – 15 атомов. Для кластеров больших размеров статистическая ошибка сильно увеличивается из-за малого их количества. В то же время для кластеров размера 2 и 3 атома вероятность увеличения размера кластера существенно выше, чем в классическом случае, что может говорить либо о повышенной стабильности кластеров (случай димеров), либо о значительной вероятности столкновения и поглощения кластера кластером больших размеров (случай тримеров).

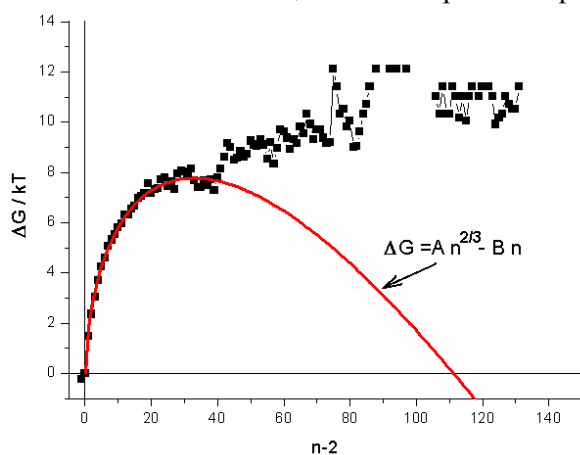


Рис. 5. Зависимость свободной энергии от размера кластера. За начало отсчета принята энергия димеров

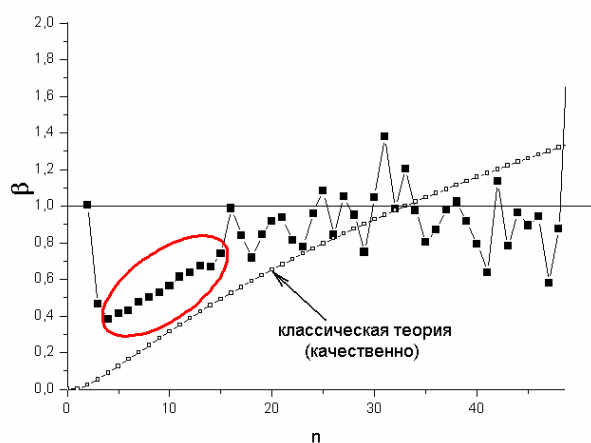


Рис. 6. Зависимость коэффициента роста от размера кластера. Плавная кривая – теоретическая зависимость (качественно)

Масштабируемость

На рис. 7 и 8 показаны зависимости скорости нуклеации ($1/\text{время}$ образования критического зародыша) и скорости роста «кластерной массы» в системе, полученные по рис. 1. Время образования критического зародыша определяется как точка, в которой потенциальная энергия системы меняет вид с экспоненциального на линейный. Скорость роста получена как коэффициент ли-

нейной зависимости изменения потенциальной энергии в условиях стационарного роста и выражена в эВ/пс, что может быть переведено в обычные единицы (кг/с), если известна средняя энергия связи атома.

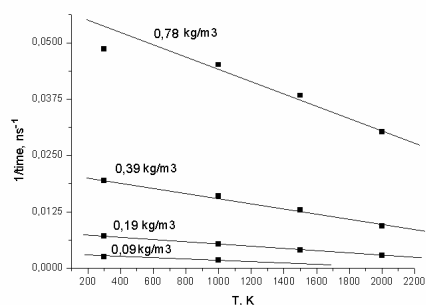
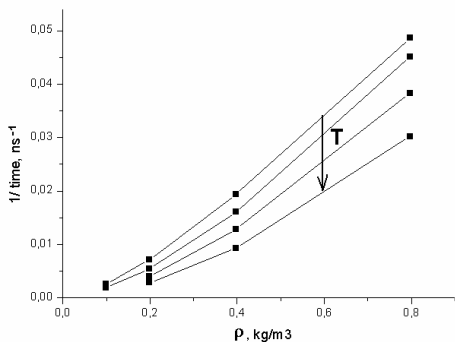


Рис. 7. Зависимость скорости нуклеации от плотности пара и температуры

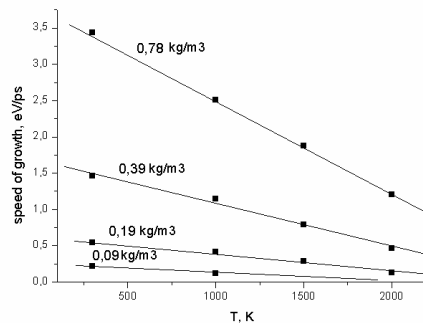
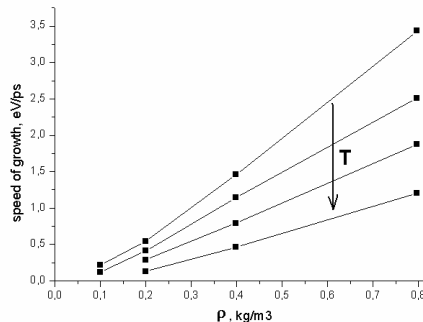


Рис. 8. Зависимость скорости роста «кластерной массы» от плотности пара и температуры

Можно отметить следующие особенности поведения системы при изменении плотности и температуры.

1. Зависимость скоростей нуклеации и роста от плотности является степенной, что позволяет утверждать, что рост кластеров можно описывать через броуновские столкновения, число которых в единицу времени пропорционально квадрату плотности. При этом коэффициенты прилипания атомов, слияния и разрушения кластеров, конечно, не могут считаться постоянными.

2. Линейный, с хорошей точностью, вид зависимости времени нуклеации и роста кластеров от температуры позволяет предположить, что коэффициенты регулирующие прилипание атомов, кластеров, и распад кластеров в процессе броуновских столкновений также имеют линейную зависимость от температуры. Это позволяет надеяться на построение модели для газодинамических расчетов, количественно описывающей процесс нуклеации и роста кластеров.

Выводы

Результаты, полученные в молекулярной динамике, показали, что теория нуклеации в представлении Френкеля [3] и Зельдовича [4] правильно определяет механизмы зарождения и роста кластеров, но количественные параметры для описания этих процессов не могут быть получены аналитически из-за большого числа факторов, оказывающих влияние на них.

Для использования результатов молекулярно-динамического моделирования в моделировании методами динамики сплошной среды необходимо построение количественно верной мезоскопической модели. В этой модели целесообразно считать, что:

1) все процессы (роста и распада) происходят при столкновении мономеров и/или кластеров. Кластеры могут считаться сферическими, при этом сечение рассеяния определяется классическим соотношением $\sigma = \pi \left(8 \frac{3v_{at}n}{4\pi} \right)^{2/3}$, где n – количество атомов в кластере, v_{at} – объем одного атома.

Неточность этого представления корректируется параметрами прилипания, которые зависят от размеров кластера и условий в системе;

2. Для кластеров и мономеров учитываются столкновения «всех со всеми». При этом два кластера всегда слипаются (для небольшой концентрации кластеров этот процесс маловероятен, поэтому это допущение не влияет на процесс нуклеации). Кроме того, процесс слияния кластеров энергетически выгоден, что приводит почти к 100 % вероятности слипания.

3. Взаимодействие кластеров с мономерами и малых кластеров определяется коэффициентом роста $\beta_n = b(n)/a(n)$, получаемым из молекулярно-динамического моделирования. Здесь $b(n)$ – вероятность роста (коэффициент прилипания), $a(n)$ – вероятность распада кластера. Коэффициент роста определяет устойчивость ($\beta > 1$) или неустойчивость ($\beta < 1$) кластера.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 09-03-00069-а.

Литература

1. Granqvist, C.G. Ultrafine metal particles / Granqvist C.G., Buhrman R.A. // Journal of Applied Physics. – 1976. – V. 47, № 5. – P. 2200.
2. Becker, R. The kinetic treatment of nuclear formation in supersaturated vapors / R. Becker, W. Doring // Ann. Phys. – 1935. – V. 24. – P. 719.
3. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей: Собр. избр. тр. / Я.И. Френкель – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – Т. 3. – 460 с.
4. Зельдович, Я.Б. Теория образования новой фазы. Кавитация / Я.Б. Зельдович // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1942. – Т. 12. – С. 525–538.
5. Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics / S.J. Plimpton // J Comp Phys. – 1995. – V. 117. – P. 1. (<http://lammps.sandia.gov/index.html>)
6. Foiles, S.M. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys / S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw // Phys.Rev. B. – 1986. – V. 33. – P. 7983.
7. Петров, Ю.И. Кластеры и малые частицы / Ю.И. Петров – М.: Наука, 1986. – 368 с.

Поступила в редакцию 2 января 2009 г.

MODELING OF NUCLEATION AND GROWTH OF METAL NANOPARTICLES DURING THE CONDENSATION FROM VOPOUR PHASE

Modeling of nucleation and growth processes were performed by molecular dynamics method. Time of nucleation and speed of clusters growth were obtained for different densities and temperatures. The base of classical nucleation theory was tested and recommendations for multi scaling modeling of nucleation process was done.

Keywords: metal nanoparticles, condensation, computer simulation.

Vorontsov Alexander Gennadevich – Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, 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.

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

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ ПРОДУКТОВ РАДИАЦИОННОЙ КАРБОНИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

А.В. Вязовцев, Н.С. Кравец, С.С. Чеботарев, И.И. Беспаль, А.М. Кувшинов, С.Е. Евсюков, И.В. Грибов, Н.А. Москвина, В.Л. Кузнецов, Л.А. Песин

Рассматриваются параметры формы спектров электронной эмиссии продуктов радиационной карбонизации поливинилиденфторида (ПВДФ), синтезированных воздействием AlK_{α} фотонов и ионов аргона. Полученные данные свидетельствуют о существенном влиянии способа карбонизирующего воздействия на характер упорядочения атомов углерода в модифицированном наноразмерном слое поверхности полимера.

Ключевые слова: РФЭС, ПВДФ, ДГФ, оже-спектроскопия.

Введение

Для многих полимеров наблюдается явление радиационной деградации при воздействии излучений и потоков частиц различной природы. Исследования данного явления для поливинилиденфторида проведены в работах [1–3]. В [2, 3] показано, что при радиационной деградации ПВДФ происходит его карбонизация вследствие дегидрофторирования. Равные количества водорода и фтора в исходном ПВДФ выделяют этот материал среди прочих фторсодержащих полимеров и дают надежду успешного синтеза цепочечных углеродных структур в полииновой и/или кумуленовой формах вследствие возможности более глубокой карбонизации этого материала. Углеродные вещества, содержащие такие одномерные структуры, получили название карбиноидов [4]. Карбиноиды могут найти применение в твердотельной и эмиссионной электронике, оптоэлектронике, химии, физике. Возможен синтез и других аллотропных форм углерода, в том числе и наноструктурных. Многообразие форм углерода и сложность модельного описания процесса карбонизации не позволяют в настоящее время прогнозировать результаты радиационной деградации ПВДФ и ставят задачу поиска методов идентификации электронной и атомной структуры модифицированного слоя поверхности. В [5–6] показана индивидуальность спектров электронной эмиссии углерода образцов, отличающихся типом атомного упорядочения, поэтому особенности формы $C\ KVV$ и $C1s$ спектров продуктов радиационной карбонизации ПВДФ могут оказаться полезны для решения этой задачи.

Образцы и условия эксперимента

Радиационной карбонизации подвергались пленки ПВДФ марки Купаг (тип 720, толщина 50 мкм), произведенные фирмой Atofina (Франция) методом выдувной экструзии. Пленка содержит около 50 % кристаллической фазы, погруженной в аморфную. Свойства последней подобны таковым переохлажденной жидкости. Доминирующий тип конформации цепей и той и другой фазы – альфа [7]. Кристаллическая часть материала состоит из пластинчатых кристаллов толщиной порядка 10^{-6} см и длиной 10^{-5} см. Образцы помещались в сверхвысоковакуумную камеру спектрометра ЭС ИФМ–4 [8], где подвергались карбонизирующим воздействиям. Съёмка фотоэлектронных и оже-спектров проводилась в широких диапазонах энергии связи: 0–45, 270–330, 670–730 и 1170–1270 эВ, включающих соответственно $F2s$, $C1s$, $F1s$ линии и $C\ KVV$ полосу вместе с сопутствующими сателлитными структурами. Интервал, содержащий $C1s$ линию (270–330 эВ), сканировался до и после регистрации любого другого спектра и использовался для контроля постоянства мощности рентгеновского источника, мониторинга электростатической зарядки образца и измерения атомной концентрации фтора относительно углерода (F/C) из отношений интенсивности спектральных линий $F1s/C1s$ и $F2s/C1s$ [3]. Давление остаточных газов в камере спектрометра не превышало 10^{-9} мм рт. ст. Плёнки, подвергаемые дегидрофторированию, представляли собой прямоугольные образцы размером 10×8 мм², при этом через энергоанализатор спектрометра проходят электроны, эмитированные из области 8×2 мм². Были проведены три серии экспериментов. В первой серии образцы подвергались воздействию излучения рентгенов-

ской трубки с алюминиевым анодом, отфильтрованного алюминиевой фольгой. В этом излучении доминирует Al K_{α1,2}-линия, энергия фотонов 1486,6 эВ. Условия экспериментов в двух других сериях были одинаковыми: плёнки подвергались бомбардировке расфокусированным пучком ионов аргона Ar⁺ с энергией 600 эВ, максимальная доза достигала 4,5·10¹⁵ ион/см².

Обработка спектров

Измерение содержания фтора. Относительная атомная концентрация фтора к углероду F/C находилась из отношения площадей линий F1s, F2s и C1s с учётом сечения фотоионизации, функции пропускания спектрометра и длины свободного пробега электронов. Как и в работах [3, 9], оказалось, что отношения F1s/C1s и F2s/C1s дают близкие друг к другу значения F/C только в самом начале каждой серии измерений, т.е. для «свежей» поверхности. По мере увеличения экспозиции и дозы соответствующие величины F/C все более различаются, демонстрируя возникновение и увеличение градиента концентрации фтора по глубине, достижимой для анализа методом РФЭС [10]. В настоящей работе будут использованы лишь те значения F/C, которые измерялись из отношения F1s/C1s и характеризуют вследствие меньшей глубины выхода F1s фотоэлектронов более тонкий приповерхностный слой, в наибольшей степени модифицированный радиационным воздействием. Измерения показали, что оба способа воздействия (Al K_α фотоны и ионы Ar⁺) вызывают дефторирование поверхности исследуемых плёнок, однако скорость дефторирования во втором случае существенно выше.

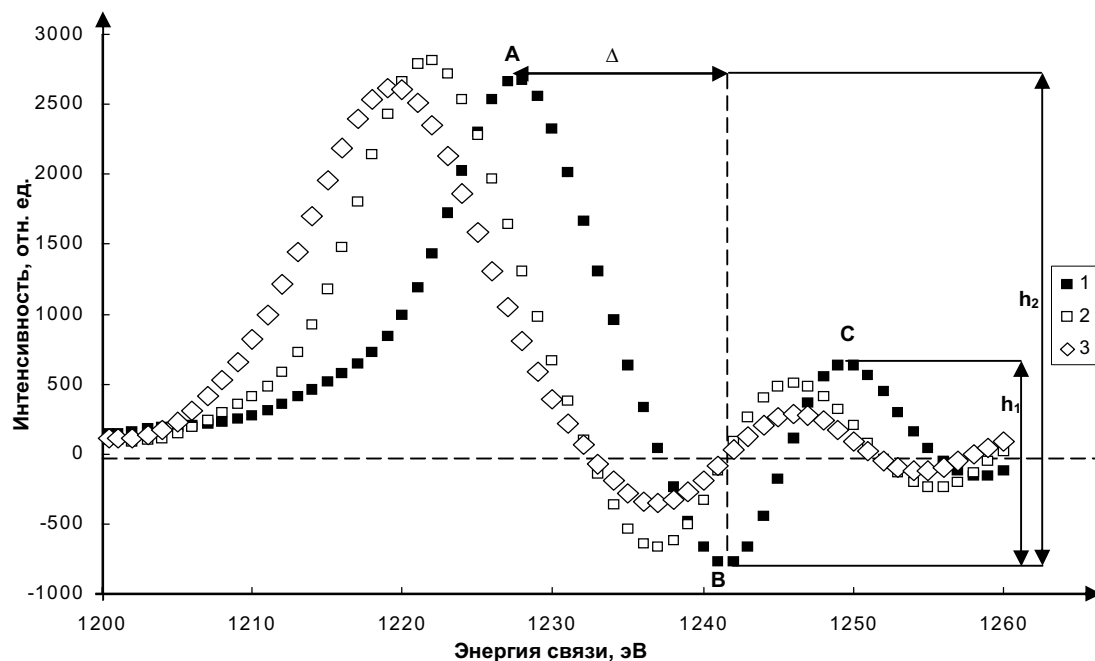


Рис. 1. Производные оже-спектров ПВДФ и продуктов его радиационной карбонизации: h_1 и h_2 – соответственно интенсивности особенностей С и А относительно минимума В; (Δ) – критерий Галуски (разность энергетических положений минимума В и максимума А) [10]. (■) – исходный ПВДФ; (□) – ПВДФ, подвергнутый рентгеновской карбонизации при максимальной экспозиции; (◇) – ПВДФ, подвергнутый карбонизации ионами при максимальной дозе

Параметризация C KVV спектров

Чтобы избежать артефактов недостаточного статистического усреднения данных, все C KVV спектры подвергались сильному сглаживанию (100 итераций с фильтрующим интервалом, равным 4 эВ). На рис. 1 представлены первые производные сглаженных C KVV спектров исходного ПВДФ (серия точек ■) и продуктов его глубокого дегидрофторирования фотонами и ионами (серии точек □) и (◇) соответственно). Все кривые содержат три доминирующих особенности А, В и С, энергетические положения и относительные интенсивности которых заметно отличаются в спектрах различных образцов. В данной работе мы использовали два параметра формы первых производных C KVV спектров. Первый из них (критерий Галуски) ранее был введен в [5] и равен энергетическому интервалу между положениями экстремумов особенностей А и В. Вторым параметром – отношение максимальных интенсивностей особенностей С и А (h_1 и h_2 , рис. 1) – вводится

в настоящей работе впервые. Как будет показано ниже, оба параметра существенно изменяются в процессе радиационной карбонизации, демонстрируя свою чувствительность к модификации электронной структуры.

Результаты и обсуждение

Поскольку скорости карбонизации при воздействии на пленку ПВДФ Al K α фотонов и ионов Ag⁺ оказались различны, временной параметр перестает быть универсальным для представления и интерпретации данных. В этом случае на первый план выступает концентрация остаточного фтора как характеристика неполноты карбонизации. Сходные и отличительные особенности спектров электронной эмиссии любых двух пленок ПВДФ, дефторированных либо Al K α фотонами, либо ионами до одной и той же степени, как раз и будут отражать сходство и отличие электронной структуры двух слоев поверхностей, модифицированных разными способами, но имеющими одинаковую толщину и химический состав.

Препятствием для выявления зависимости параметров формы C KVV полос и C1s линий от концентрации фтора могло бы оказаться то, что измерения F1s, C1s и C KVV спектров не могут производиться одновременно. В процессе дефторирования содержание фтора монотонно уменьшается и различно при сканировании этих линий и полосы, препятствуя прямому сравнению. Но именно монотонный характер процесса дает возможность вычисления концентрации фтора в любой момент времени эксперимента. Для измерения отношения F1s/C1s, а затем и относительной концентрации фтора мы использовали среднюю интегральную интенсивность C1s линий, полученных непосредственно до и после записи каждого F1s спектра. Полученная зависимость относительной атомной концентрации фтора к углероду F/C от продолжительности экспозиции Al K α фотонами (рис. 2) интерполировалась полиномиальным уравнением шестой степени, которое очень хорошо описывало экспериментальные данные. Это уравнение позволило вычислять значения средней концентрации фтора, которые характеризовали карбонизацию поверхностного слоя пленки во время сканирования каждого C KVV спектра и каждой C1s линии.

На рис. 3 и 4 представлены зависимости параметров первой производной C KVV спектров исходного ПВДФ и продуктов его радиационной карбонизации от вычисленной таким способом концентрации остаточного фтора, соответствующей промежуткам времени сканирования C KVV спектров. Критерий Галуски (рис. 3) в целом возрастает при карбонизации, причем в случае ионной бомбардировки – значительно сильнее. Последний факт, скорее всего, связан с формированием *sp*² структур на поверхности пленок под воздействием ионов Ag⁺. Анализ данных показывает, что этот параметр при рентгеновском дегидрофторировании изменяется немонотонно: при уменьшении F/C от 0,7 до 0,55 происходит заметное увеличение параметра Δ , затем его величина уменьшается, а при F/C < 0,4 вновь несколько возрастает и выходит на насыщение при малых концентрациях остаточного фтора. Разброс данных при этом, очевидно, характеризует погрешность измерения. Как видно из рис. 3, этот разброс значительно меньше первоначального роста

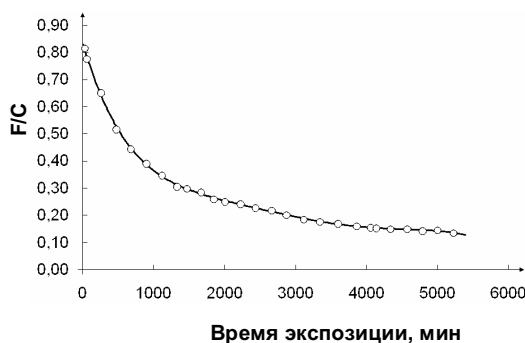


Рис. 2. Зависимость F/C от продолжительности экспозиции Al K α фотонами и её интерполяция полиномиальным уравнением 6-й степени: (○) эксперимент, (–) интерполяция

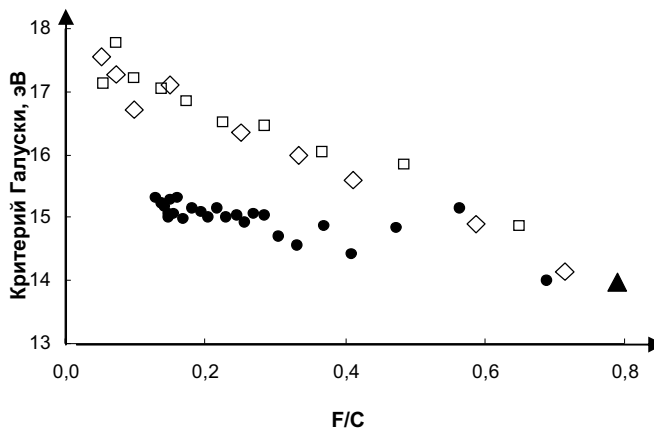


Рис. 3. Зависимости критерия Галуски при ионной и рентгеновской карбонизации от относительной атомной концентрации фтора к углероду: (▲) – исходный ПВДФ, (●) – карбонизация рентгеновским облучением; (□), (◇) – карбонизация ионами (две независимые серии экспериментов)

параметра Δ . Это свидетельствует о том, что последний эффект не является погрешностью эксперимента, а, скорее всего, отражает формирование галогензамещенных полиеновых структур, для которых характерна sp^2 гибридизация атомов углерода.

Для случая ионной бомбардировки возрастание критерия Галуски при карбонизации имеет монотонный характер без явной тенденции к насыщению при малых концентрациях остаточного фтора. Скорее всего, такой характер зависимости свидетельствует о постепенной трансформации полиеновых структур при более глубокой карбонизации в углеродный материал с доминированием графитоподобного типа атомного упорядочения. Заметим, что этот параметр для сильно ориентированного пиролитического графита (СОПГ) составляет, как показали наши измерения, 20,2 эВ,

что хорошо согласуется с величиной 20 эВ, приведённой в работе [5].

Параметр h_1/h_2 (рис. 4) в целом уменьшается при карбонизации. Как и в случае первого параметра, уменьшение более существенно при ионной бомбардировке. Это различие заметно превышает разброс экспериментальных данных. Следует отметить, что при рентгеновском дегидрофтормировании зависимость h_1/h_2 от F/C немонотонна: при уменьшении F/C ниже 0,3 первоначальное уменьшение параметра h_1/h_2 сменяется слабым ростом.

Особенности основных спектров углерода при различных воздействиях

На рис. 5 представлены C1s спектры производных ПВДФ, карбонизованных бомбардировкой ионами Ag^+ до максимальной дозы, и воздействием мягкого рентгеновского излучения до максимальной экспозиции.

Видны существенные отличия интенсивности сателлитных структур вблизи C1s линии, что придает форме спектров, в целом, легко наблюдаемые особенности.

На разностном спектре этих образцов (рис. 6) видно, что C1s спектр образца, подвергнувшегося бомбардировке ионами, приобрел черты, характерные для атомов углерода в состоянии sp^2 -гибридизации. Для сравнения на рис. 6 приведен разностный спектр C1s линий СОПГ и полиэтилена, ярко демонстрирующий обсуждаемые особенности, – это наличие так называемого «π-

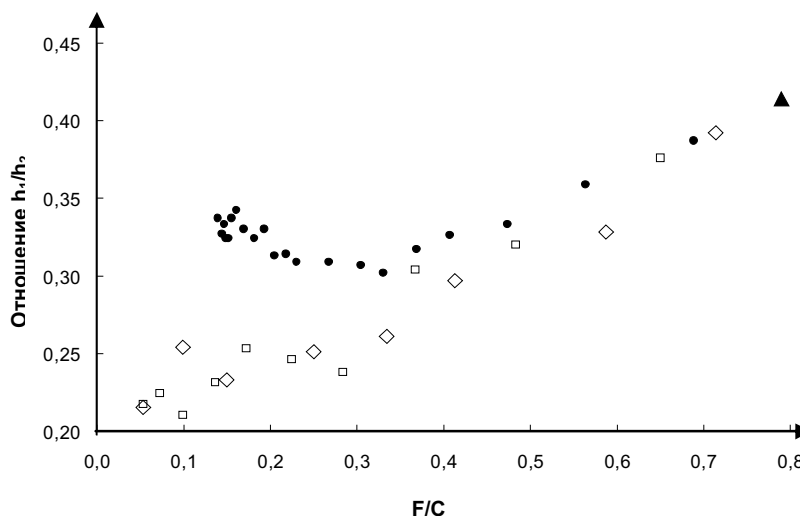


Рис. 4. Зависимость отношения интенсивностей h_1/h_2 особенностей С и А производных оже-спектров от относительной атомной концентрации фтора к углероду: (▲) – исходный ПВДФ, ● – карбонизация рентгеновским облучением; (□), (◇) – карбонизация ионами (две независимые серии экспериментов)

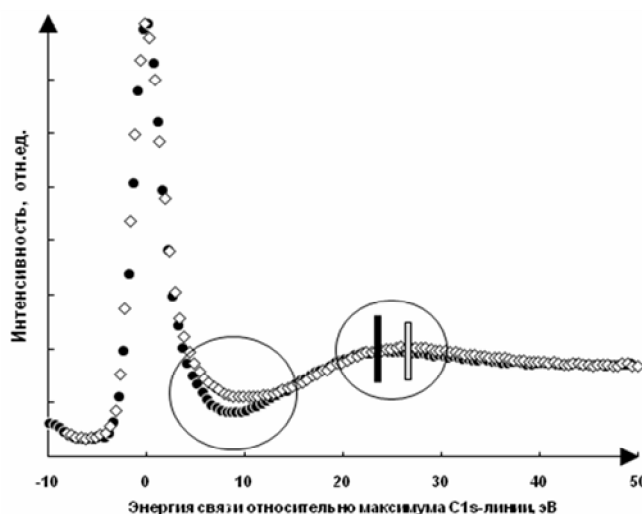


Рис. 5. C1s спектры пленок ПВДФ, наиболее сильно карбонизованных бомбардировкой ионами Ag^+ (◇) и воздействием мягкого рентгеновского излучения (●). За начало шкалы энергий связи выбрано положение максимума главного пика C1s линии. Окружностями выделены обсуждаемые особенности. Вертикальными штрихами показаны положения максимумов широкого сателлита C1s линий

плазмона», максимум интенсивности которого отстоит приблизительно на 6–7 эВ от максимума C1s пика [11], а также сдвиг широкого $\pi+\sigma$ плазмона в сторону больших энергий связи.

Эти различия формы спектров позволяют судить о существенном различии характера атомного упорядочения вещества, образовавшегося на поверхности пленки ПВДФ при радиационной карбонизации мягким рентгеновским излучением и бомбардировкой ионами Ag^+ . Количественная оценка таких вариаций формы C1s спектров позволила бы частично решить проблему идентификации и мониторинга углеродных наноструктур модифицированного слоя поверхности ПВДФ. С этой целью был разработан алгоритм обработки спектров, который позволил обнаружить, что энергетическая разность между положением максимума главного пика C1s спектра и ее центром тяжести (параметр асимметрии) монотонно уменьшается с уменьшением содержания фтора для всех серий измерений (рис. 7).

Как видно из рис. 7, при дефторировании образцов до относительной атомной концентрации фтора 0,3–0,4 параметр асимметрии линейно зависит от F/C одинаковым образом для всех серий измерений независимо от характера радиационного воздействия. Это связано с уменьшением количества CF_2 и CF групп в полимере при дегидрофторировании. При дальнейшем увеличении степени карбонизации эта зависимость для пленок, подвергавшихся ионной бомбардировке, значительно отличается от зависимости для образца, карбонизация которого проводилась под воздействием мягкого рентгеновского излучения. Данный факт может быть связан с тем, что в случае воздействия ионов усиливается асимметрия формы C1s линии вследствие появления особенности, которая связана с увеличением интенсивности спектра в интервале энергий, отстоящем на 3–15 эВ от главного пика в сторону больших энергий связи с максимум при 7 эВ (см. рис. 5 и 6). Возникновение данной особенности является характерным для атомов углерода в состоянии sp^2 -гибридизации и связано с изменением структуры межзонных переходов при уменьшении ширины запрещенной зоны и модификации комбинированной плотности состояний. При этом возникает возможность электронного перехода $\pi \rightarrow \pi^*$, что свойственно sp^2 -гибридным углеродным структурам.

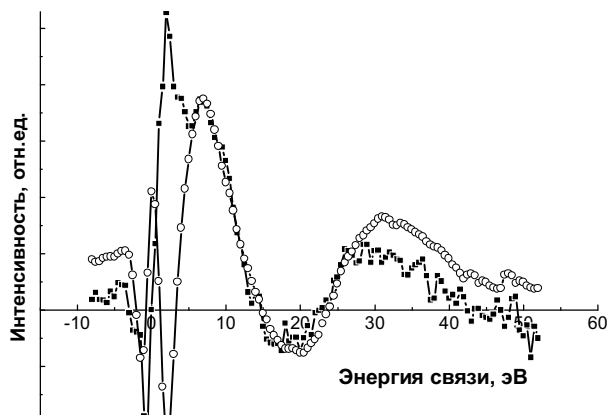


Рис. 6. Разностный спектр основных электронов ПВДФ, карбонизованного бомбардировкой ионами Ag^+ и подвергнутого воздействию мягкого рентгеновского излучения (■).

Разностный спектр C1s спектров СОПГ и полиэтилена (○). За начало шкалы энергий связи выбрано положение максимума C1s линии. Пик и плечо в первом спектре при 2 и 4 эВ соответствуют вкладу C1s фотоэлектронов CF и CF_2 групп. Резкие особенности второго спектра вблизи нуля энергии связи обусловлены несколько большей шириной C1s пика полиэтилена

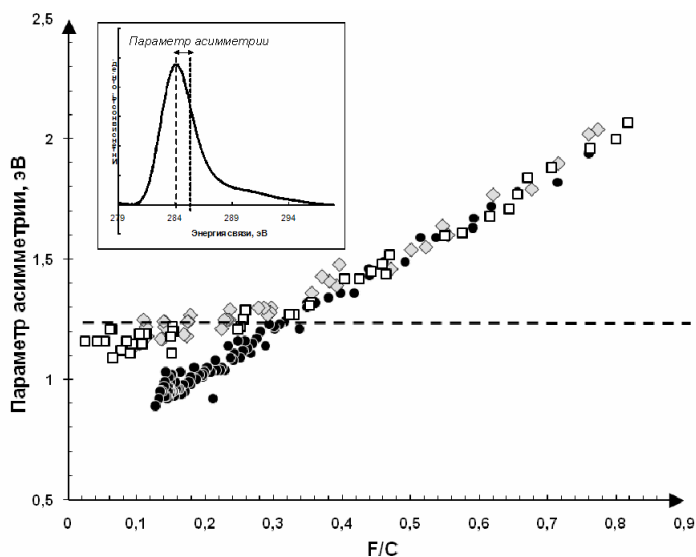


Рис. 7. Зависимость параметра асимметрии C1s линии ПВДФ от содержания фтора при карбонизации рентгеновским облучением (●) и – карбонизации ионами (□), (◇) (две независимые серии экспериментов). Штриховой линией показано значение этого параметра для СОПГ. На вставке показана схема определения параметра асимметрии

Выводы

Полученные результаты демонстрируют, что форма спектров электронной эмиссии карбонизованного слоя пленки существенно различна для случаев облучения $Al K_{\alpha}$ фотонами и ионами Ar^{+} . Поскольку в данной работе параметр h_1/h_2 введен впервые, интерпретация его вариаций при карбонизации ПВДФ в настоящее время не может быть однозначно соотнесена с изменениями конкретных особенностей зонной структуры полимера, хотя сам факт различного характера модификации его электронного строения очевиден. В приповерхностных нанослоях пленок, карбонизованных ионами, преобладают углеродные структуры с sp^2 -гибридизацией валентных электронов. При облучении фотонами мягкого рентгеновского излучения доминирующий тип гибридизации в карбонизованном слое отличается от sp^2 .

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Челябинской области (проекты 07-02-96008р_урал_a, 016.02.06-08.АХ, 005.02.06-08.АХ и 003.02.04-08.БХ).

Литература

1. Duca, M.D. Effect of X-rays on poly(vinylidene fluoride) in X-ray photoelectron spectroscopy. / M.D. Duca, T.L. Plosceanu, T. Pop // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1998. – V. 67, № 13. – P. 2125–2129.
2. Morikawa, E. Photoemission study of direct photomicro machining in poly(vinylidene fluoride). / E. Morikawa, J. Choi, N.M. Manohara *et al.* // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 87, № 8. – P. 4010–4016.
3. Chebotaryov, S.S. Modification of X-ray excited photoelectron and C KVV Auger spectra during radiative carbonization of poly(vinylidene fluoride) / S.S. Chebotaryov, A.A. Volegov, L.A. Pesin *et al.* // *Physica E: Low dimensional systems and nanostructures.* – 2007. – V. 36, № 2. – P. 184–189.
4. Хайманн, Р.Б. Аллотропия углерода / Р.Б. Хайманн, С.Е. Евсюков // *Природа.* – 2003. – № 8. – С. 66–72.
5. Galuska, A.A. Electron spectroscopy of graphite, graphite oxide and amorphous carbon / A.A. Galuska, H.H. Madden, R.E. Allred // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* – 1988. – № 12. – P. 293–303.
6. Вяткин, Г.П. Определение характера гибридизации валентных состояний углерода спектроскопическими методами / Г.П. Вяткин, Е.М. Байтингер, Л.А. Песин. – Челябинск: ЧГТУ, 1996.
7. Кочервинский, В.В. Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе / В.В. Кочервинский // *Успехи химии.* – 1996. – № 5(10). – С. 936–987.
8. Соколов, О.Б. Развитие экспериментальных возможностей метода электронной спектроскопии с использованием магнитного энергоанализатора / О.Б. Соколов, В.Л. Кузнецов. – Челябинск: ЧПИ, 1990. – 60 с.
9. Chebotaryov, S.S. Radiative defluorination of poly (vinylidene fluoride) under soft X-ray radiation / S.S. Chebotaryov, E.M. Baitinger, A.A. Volegov *et al.* // *Rad. Phys. and Chem.* – 2006. – V. 75 – P. 2024–2028.
10. Распределение концентрации фтора по глубине при радиационной карбонизации ПВДФ / И.В. Воинкова, Л.А. Песин, А.А. Волегов и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* – 2007. – Т. 8. – С. 1–5.
11. Kudryavtsev, Y.P. Electronic structure of carbyne studied by X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray emission spectroscopy / Y.P. Kudryavtsev, E.M. Baitinger, F.F. Kugeev *et al.* // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* – 1990. – V. 50. – P. 295–307.

Поступила в редакцию 19 января 2009 г.

FEATURES OF ELECTRON EMISSION SPECTRA OF PRODUCTS OF RADIATION CARBONIFICATION OF POLYVINYLIDENE FLUORIDE

The article considers the parameters of forms of electron emission spectra of products of radiation carbonification of polyvinylidene fluoride (PVDF) synthesized by action of photon AlK_{α} and argon ions. The obtained data are indicative of the significant influence of the carbonification method upon character of carbon atoms ordering in the modified nanodimensional layer of the polymer surface.

Keywords: XPS, PVDF, DHF, Auger spectroscopy.

Vyazovtsev Andrey Viktorovich – student of South Ural State University.

Вязовцев Андрей Викторович – студент, Южно-Уральский государственный университет.
e-mail: rv9whk@mail.ru

Kravets Natalia Sergeevna – student of South Ural State University.

Кравец Наталья Сергеевна – студентка, Южно-Уральский государственный университет.

Chebotarev Sergey Sergeevich – Candidate of Science (Physics and Mathematics), senior teacher, General and Theoretical Physics department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Чеботарев Сергей Сергеевич – кандидат физико-математических наук, старший преподаватель, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: sergius2ch@yandex.ru

Bespal Irina Ivanovna – senior teacher, General and Theoretical Physics department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Беспаль Ирина Ивановна – старший преподаватель, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

Kuvshinov Alexey Mikhailovich – post-graduate student, General and Theoretical Physics department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Кувшинов Алексей Михайлович – аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: leshak84@rambler.ru

Evsyukov Sergey Evgenievich – Candidate of Science (Chemistry), Synthesis Laboratory, Evonik Technochemie GmbH, Dossenheim, Germany.

Евсюков Сергей Евгеньевич – кандидат химических наук, лаборатория синтеза, Evonik Technochemie GmbH, Dossenheim, Germany.

Gribov Igor Vasilievich – Candidate of Science (Physics and Mathematics), senior staff scientist, Electric Phenomena Laboratory, Physics of Metals Institute of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences.

Грибов Игорь Васильевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, лаборатория электрических явлений, институт физики металлов УрО РАН.

e-mail: gri@imp.uran.ru

Moskvina Natalia Anatolievna – Candidate of Science (Physics and Mathematics), scientific associate, Electric Phenomena Laboratory, Physics of Metals Institute of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences.

Москвина Наталья Анатольевна – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, лаборатория электрических явлений, институт физики металлов УрО РАН.

Kuznetsov Vadim Lvovich – Doctor of Engineering Science, Electric Phenomena Laboratory, Physics of Metals Institute of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences.

Кузнецов Вадим Львович – доктор технических наук, лаборатория электрических явлений, институт физики металлов УрО РАН.

Pesin Leonid Abramovich – Doctor of 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

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПРОЦЕССЫ НЕЛИНЕЙНОГО СПИН-АПА И СПИН-ДАУНА В ЦИЛИНДРЕ КОНЕЧНЫХ РАЗМЕРОВ

О.А. Головня, А.Е. Коренченко, В.П. Бескачко

Исследовано влияние магнитного поля на процессы нелинейного спин-апа и спин-дауна в проводящей жидкости. Обсуждены механизмы ускорения и торможения частиц жидкости в присутствии поля. Показано, что в пределе больших полей асимметрия между этими процессами исчезает, как это имеет место в линейном случае.

Ключевые слова: магнитная гидродинамика, спин-ап, численные методы.

Введение

Если неподвижный вначале цилиндрический сосуд, заполненный вязкой жидкостью, привести во вращение с постоянной угловой скоростью, то спустя некоторое время жидкость придет в состояние твердотельного вращения с той же угловой скоростью, что и сосуд. Этот переходный процесс – возбуждение углового момента в жидкости – называется спин-апом¹. Противоположный процесс – затухания углового момента (спин-даун – *spin-down*) – возникает как следствие торможения или остановки сосуда с жидкостью, ранее находившейся в состоянии равномерного вращения. Подобные процессы привлекают внимание исследователей в связи с многочисленными приложениями, начиная от технических (центробежные насосы, миксеры, трансмиссии и пр.) и кончая фундаментальными вопросами метеорологии, гео- и астрофизики (взаимодействие газовой или жидкой оболочки с твердым вращающимся ядром). Влияние магнитного поля на процессы спин-апа первоначально изучалось в связи с астрофизическими проблемами. Позднее влияние магнитного поля на движение вращающейся жидкости стало интенсивно исследоваться в связи с совершенствованием металлургических технологий и, в частности, в связи с технологиями выращивания кристаллов по методу Чохральского (см., например, [1]). Обзор результатов, полученных к середине 70-х годов (к началу эпохи компьютеров и численных методов) дан в [2]. Они касались, в основном, идеализированной постановки задачи, когда боковые стенки цилиндра отсутствуют и течение не ограничено в радиальном направлении. Кроме того, аналитические решения удалось получить только для случая так называемого линейного спин-апа (спин-дауна), когда жидкость, уже находящаяся в состоянии твердотельного вращения с угловой скоростью Ω , возмущается малым изменением $\Delta\Omega$ угловой скорости границ. В этом случае (малых чисел Россби: $\varepsilon = \Delta\Omega / \Omega < 1$) уравнения ее движения можно линеаризовать, что и оправдывает название процесса. Когда спин-ап происходит из состояния покоя (или спин-даун в состояние покоя), тогда задача оказывается существенно нелинейной ($\varepsilon = 1$) и аналитические решения не найдены даже при отсутствии боковых стенок. В такой ситуации возможен только численный анализ задачи. Процессы спин-апа в цилиндре конечных размеров в отсутствие магнитного поля изучены сравнительно слабо, а в его присутствии – (нам) известна только одна работа [3], появившаяся недавно. В ней авторы ограничились рассмотрением только процесса спин-апа, но не спин-дауна.

Ранее мы сделали попытки [4, 5] оценить влияние магнитного поля на движение крутильного вискозиметра, заполненного проводящим расплавом. Эта задача родственна обсуждаемой выше, поскольку в процессе колебаний вискозиметра в расплаве непрерывно возбуждается или затухает угловой момент под действием той же причины – вязкого трения о стенки. При очевидной разнице в постановках этих двух задач можно предположить, что механизмы, с помощью которых жидкость изменяет момент количества своего движения, в них одинаковы или сходны. Можно даже сказать, что в процессе спин-апа эти механизмы проявляются в «наиболее чистом виде». В этом – главная причина нашего интереса к рассматриваемой задаче. Вторая же причина в том, что влияние магнитного поля на эти процессы для цилиндров конечных размеров изучено слабо, как уже отмечалось выше. Ниже мы попытаемся исследовать это влияние с помощью численных моделей и для тех условий, которые характерны для вискозиметрических экспериментов над жидкими металлами.

¹ В литературе устоялось заимствованное из англоязычных источников название – *spin-up*.

Постановка задачи. В экспериментах с крутильным вискозиметром магнитное число Рейнольдса Re_m , сравнивающее магнитное поле, индуцируемое движением металлического расплава, с внешним полем \mathbf{B} , имеет порядок 10^{-5} [4], что позволяет пренебречь индуцированным полем и записать уравнения магнитной гидродинамики в виде [8]:

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V}\nabla)\mathbf{V} = -\frac{1}{\rho}\nabla P + \nu\Delta\mathbf{V} + \frac{1}{\rho}[\mathbf{j}, \mathbf{B}], \quad (1)$$

$$\Delta\Phi = B \operatorname{rot}\mathbf{V}, \quad (2)$$

$$\mathbf{j} = \sigma(-\nabla\Phi + [\mathbf{V}, \mathbf{B}]), \quad (3)$$

где \mathbf{V} , P , \mathbf{j} и Φ – поля скорости, давления, плотности тока проводимости и электрического потенциала соответственно, а ν , ρ и σ – вязкость, плотность и электропроводность расплава. Пусть расплав целиком заполняет сосуд, смачивая его верхнюю крышку. Считаем, что расплав и сосуд являются немагнитными (их магнитные проницаемости равны единице), а сосуд к тому же не проводит электрического тока. Тогда магнитное поле в объеме расплава совпадает с таковым, создаваемым в этом объеме внешними источниками в отсутствие расплава (и сосуда). Нормальная компонента электрического тока, индуцированного движением расплава, должна обращаться в ноль на всей границе с непроводящим сосудом. На той же границе для скорости вязкой жидкости должны быть поставлены обычные условия прилипания. В случае спин-апа сосуд и жидкость покоятся до момента времени $t = 0$, а в этот момент сосуд скачком приобретает угловую скорость Ω , направленную вдоль его геометрической оси. В этом же направлении приложено внешнее однородное и статическое магнитное поле \mathbf{B} , созданное еще до момента начала движения. Требуется описать поведение фигурирующих в (1–3) полей, когда система «жидкость плюс сосуд» будет стремиться к новому стационарному состоянию твердотельного вращения. Аналогичным же образом ставится задача спин-дауна. Каждая из поставленных краевых задач обладает цилиндрической симметрией, такой же симметрии мы потребуем и от их решений.

Метод решения. Сформулированная выше краевая задача решалась численно методом сеток в цилиндрической системе координат. Оставшиеся после учета соображений симметрии пространственные производные оценивались по схеме центральных разностей с точностью $(\Delta x)^2$, а временные определялись вперед по времени по односторонней схеме, имеющей точность Δt . Получаемая в результате дискретизации система нелинейных алгебраических уравнений решалась итерационным методом Ньютона, а возникающая на каждом его шаге линейная задача решалась методом Гаусса.

Результаты численных экспериментов. Параметры задачи выбирались примерно совпадающими с теми, которые мы использовали в натурных экспериментах [6] с крутильным вискозиметром Швидковского в магнитном поле. Цилиндр имел размеры: радиус $R = 1,3$ см, высота $H = 1,2$ см. Он заполнялся жидкостью со свойствами жидкого галлия недалеко от точки плавления: $\nu = 2,4 \cdot 10^{-7}$ м²/с, $\sigma = 3,82 \cdot 10^6$ (Ом·м)⁻¹, $\rho = 6094$ кг/м³. Угловая скорость принималась равной $\Omega = 0,1$ с⁻¹, что примерно соответствует средней угловой скорости движения вискозиметра, когда период его колебаний составляет $\tau \sim 5$ с, а амплитуда $\theta_0 \sim 6^\circ$. Магнитное поле изменялось от $0,0 T$ до $0,063 T$, как и в экспериментах [6]. При дискретной аппроксимации задачи использовалась пространственная сетка 26×26 .

На рис. 1 показана эволюция поля V_{rz} (составляющей \mathbf{V} в плоскости $r-z$, описывающей вторичные течения) в процессе спин-апа в отсутствие магнитного поля. Плоскость, перпендикулярная оси цилиндра и делящая его пополам, является плоскостью зеркальной симметрии задачи. Она же будет плоскостью симметрии и для всех разыскиваемых полей, если поток устойчив. Вторичные течения отсутствуют в начальном состоянии (когда жидкость и цилиндр покоятся) и в конечном состоянии (когда жидкость и цилиндр вращаются как твердое тело). Сразу после старта у торцов начинает образовываться экмановский пограничный слой, полное относительное время формирования которого (по отношению к периоду вращения T) составляет [2] $\tau_E / T \sim 2 / (T\Omega) = 1 / \pi \approx 1 / 3$. Этот этап движения показан на рис. 1, а–б и состоит в том, что вначале возникает радиальное течение вблизи торцов, которое приводит к образованию тороидаль-

ных вихрей вблизи боковой стенки. Затем вихри начинают расти, вовлекая в движение все больший объем жидкости. В конце этого этапа (при $\tau_E / T \approx 1/3$) границы верхнего и нижнего вихрей смыкаются, образуя единый радиальный поток, направленный к оси (рис. 1, б).

К моменту времени $\tau_s / T \sim (h / 2\pi)(\Omega / \nu)^{1/2} \approx 0,63$ (условное время спин-апа [2]) весь объем жидкости будет прокачан через экмановские пограничные слои, и, следовательно, все частицы жидкости приобретут некоторую угловую скорость. После этого на боковой стенке становится заметен диффузионный пограничный слой, в котором существенна только азимутальная компонента скорости (рис. 1, в). Граница этого слоя (фронт Ведемейера [7]) постепенно перемещается от стенки цилиндра к его оси (рис. 1 в, г). Процесс заканчивается, когда в жидкости после прохождения фронта не установится (вследствие диффузии скорости) поле $V = V_\varphi = \Omega r$, отвечающее твердотельному вращению. Длительность этого диффузионного процесса составит в нашем случае $\tau_d / T \sim h^2 \Omega / 2\pi \nu = 2,5$.

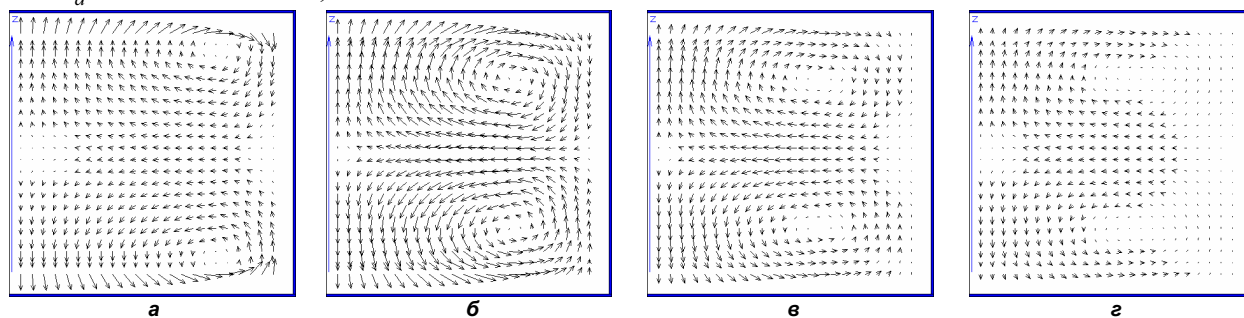


Рис 1. Поля скоростей вторичных течений в меридиональной плоскости цилиндра в разные моменты времени t/T : а – 0,08, б – 0,33, в – 0,63, з – 0,8.

Согласно (1), (3) амперовские силы квадратично зависят от индукции магнитного поля и поэтому влияние последнего на движение расплава при малых B невелико. Относительная роль этих сил оценивается числом Гартмана Ha и параметром магнитного взаимодействия α , сравнивающими амперовские силы с силами вязкости и с (кориолисовыми) силами инерции соответственно:

$$Ha^2 = \left(\frac{\sigma}{\rho \nu} \right) B^2 R^2, \quad \alpha^2 = \frac{\sigma B^2}{2\rho \Omega}.$$

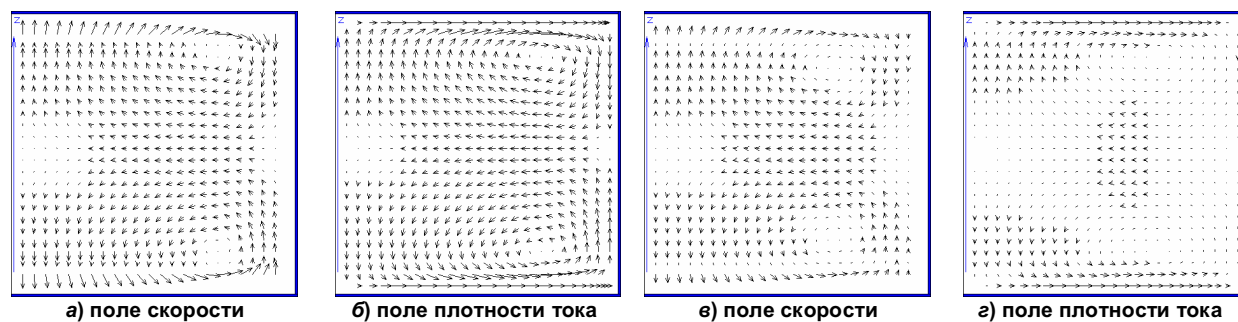


Рис. 2. Поля скорости и плотности тока в меридиональной плоскости при $B = 0,021 T$ в разные моменты времени (а, б – $t/T = 0,1$, в, г – $t/T = 0,33 T$)

На рис. 2 показаны картины течения жидкости и электрического заряда при $B = 0,021 T$ ($\alpha^2 = 1,4, Ha = 14,0$). Хотя распределение скорости по направлению имеет здесь тот же вид, что и в отсутствие поля, однако величина скорости уменьшается, как уменьшается и доля областей, занятых вторичными течениями. При увеличении магнитного поля до $B = 0,063 T$ ($\alpha^2 = 12,56, Ha = 42,0$) даже спустя небольшое время после начала спин-апа скорость вторичных течений уменьшается настолько, что уже не может быть графически изображена прежним способом и в прежнем масштабе. Распределение плотности электрического тока \mathbf{j} (точнее – его составляющей \mathbf{j}_{rz} в плоскости $r - z$) для тех же моментов времени подобно таковому для V_{rz} . Это объясняется тем, что векторы V_{rz} и \mathbf{j}_{rz} удовлетворяют одним и тем же граничным условиям (непротекания

через границу) и одному и тому же уравнению $\text{div}_2(\mathbf{j}_{rz}) = \text{div}_2(\mathbf{V}_{rz}) = 0$ для «двумерной» дивергенции в плоскости $r - z$, следующему из условия несжимаемости жидкости $\text{div} \mathbf{V} = 0$ и закона сохранения электрического заряда $\text{div} \mathbf{j} = 0$ при учете осевой симметрии.

На рис. 3 показана временная зависимость всех трех компонент вектора скорости V'_r, V'_φ, V'_z , измеренной в единицах ΩR , в точке, располагающейся вблизи плоскости симметрии ($z \approx H/2$) недалеко от оси цилиндра ($r = 0,09R$) при различных значениях индукции магнитного поля. Видно, что в отсутствие магнитного поля время установления состояния твердотельного вращения составляет величину порядка $(1,3 - 1,6)T$, что хорошо согласуется с теоретическими предсказаниями [2] и численными расчетами [7]. Кроме того, в рассматриваемой точке сразу после старта существенны только радиальная и осевая компоненты скорости, а азимутальная остается малой или равной нулю, вплоть до момента времени $t = t_W \approx 0,32T$, когда к этой точке подходит фронт Ведымейера. Поскольку последний размывает вследствие диффузии скорости, величина t_W определялась как точка пересечения касательной к графику $V'_\varphi(t)$ в месте его перегиба с прямой $V'_\varphi = 0$ (см. рисунок). В магнитном поле величина t_W резко уменьшается, возможно – до нуля в исследованных нами полях, и поэтому этап быстрого роста V'_φ наступает раньше. Экстремумы на зависимостях $V'_r(t)$ и $V'_z(t)$ (минимум и максимум соответственно) также смещаются в область малых времен и уменьшаются по величине и тем сильнее, чем больше магнитное поле – можно сказать, что магнитное поле «вымораживает» вторичные течения в окрестности рассматриваемой точки. Такая же качественно картина наблюдается и в других точках вблизи плоскости симметрии.

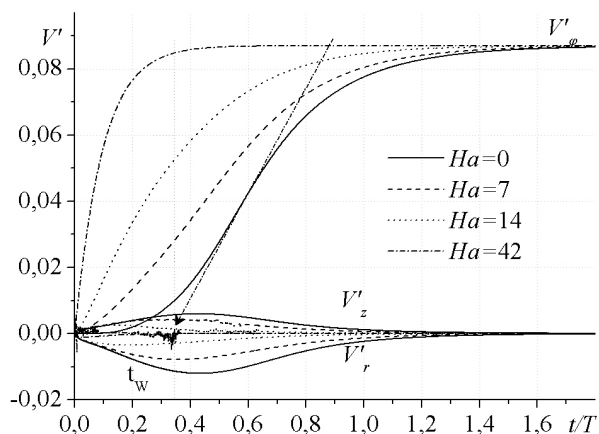


Рис. 3. Временная зависимость компонент скорости V'_r, V'_φ, V'_z в точке $z = 0,52H, r = 0,09R$ для различных значений магнитного поля

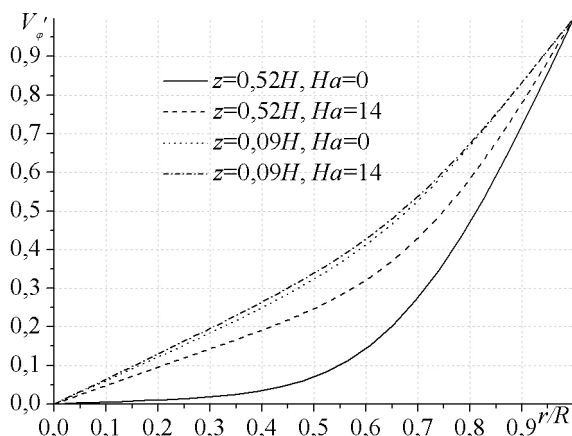


Рис. 4. Профиль азимутальной скорости в различных магнитных полях, на разных высотах на момент времени $T/4$

На рис. 4 показаны радиальные профили азимутальной скорости $V'_\varphi(r)$ ($V'_\varphi(r) = V'_\varphi(r, z^*, t^*)$, $z^*, t^* = \text{const}$) вблизи плоскости симметрии (при $z = 0,52H$) и около торца цилиндра ($z = 0,09H$) в присутствии и отсутствии магнитного поля для момента времени $t = T/4$. Видно, что быстрее всего профиль выравнивается около торцов, а позднее всего – около плоскости симметрии.

Представление о развитии процесса в целом можно было бы получить, проследив за изменением во времени каких-либо его интегральных характеристик. Наиболее важной такой характеристикой является полный момент импульса относительно оси цилиндра $L_z(t)$, приобретенный жидкостью к моменту t после начала спин-апа:

$$L_z(t) = \rho \int_V r V_\varphi dv = 2\pi\rho \int_0^R r^2 dr \int_0^H V_\varphi(r, z, t) dz .$$

Наряду с чисто механической характеристикой полезно рассмотреть также некоторую электродинамическую интегральную характеристику спин-апа. Учитывая вихревой характер тока,

продемонстрированный на рис. 1 и 2, в качестве таковой удобно взять полный ток $I_{EH}(t)$ в пограничном слое Экмана–Гартмана

$$I_{EH}(t) = \int_{\Sigma} j_r d\Sigma,$$

где Σ – боковая поверхность цилиндра, коаксиального с данным и «стоящего» на (нижнем) его торце. Выбор радиуса r_0 этого цилиндра большой роли не играет, а его высота выбиралась равной толщине слоя Экмана–Гартмана при данном r_0 . Зависимости $L_z(t)$ и $I_{EH}(t)$ представлены на рис. 5.

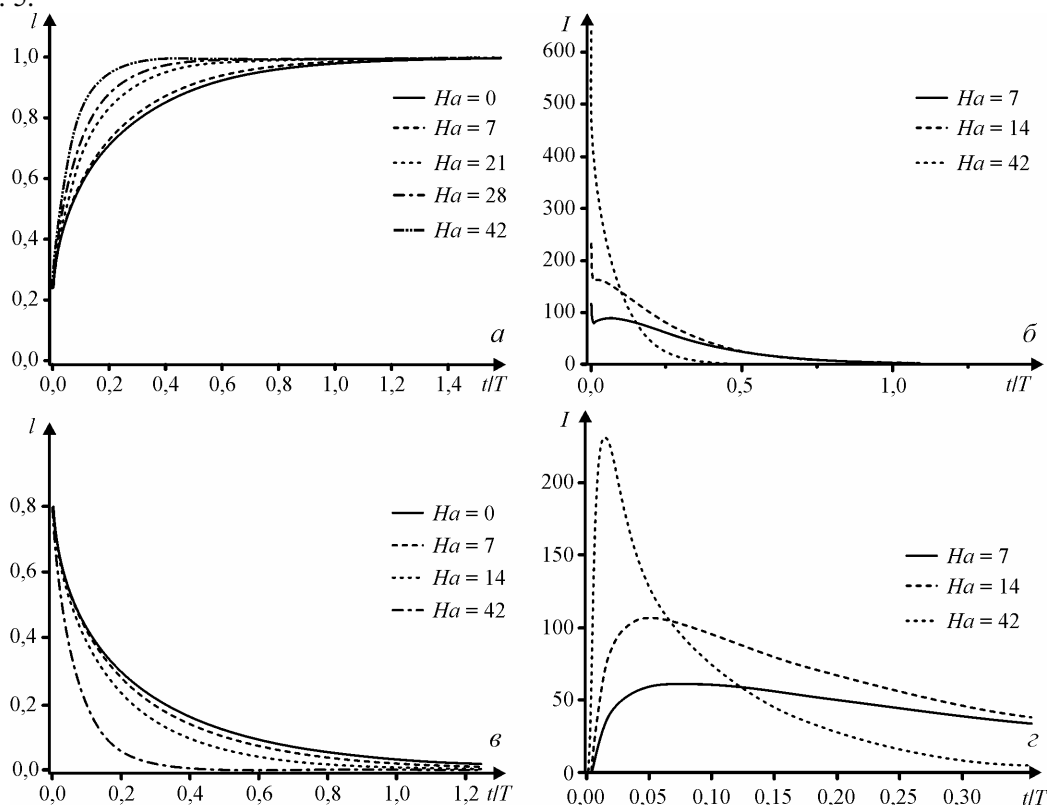


Рис. 5. Зависимость от времени момента импульса I и тока I_{EH} в процессах спин-апа (а, б) и спин-дауна (в, г) при разных значениях числа Гартмана.

Величина момента отнесена к моменту импульса L_0 замороженной жидкости:

$$I = L(t) / L_0, \text{ где } L_0 = MR^2\Omega / 2, \text{ } M \text{ – масса жидкости}$$

Спин-даун. Рассмотрим теперь обратную задачу, когда $\Omega_1 = 0,1 \text{ c}^{-1}, \Omega_2 = 0$, и $\varepsilon = -1$, то есть задачу нелинейного спин-дауна в состояние покоя. В отсутствие магнитного поля на начальных этапах, когда цилиндр уже покоится, а жидкость в объеме еще вращается, у торцов также возникает пограничный слой Экмана, в котором, однако, радиальный поток направлен не в сторону боковой стенки, а к оси вращения. В силу уравнения непрерывности тогда от каждого из торцов возникают восходящие осевые потоки (явление нагнетания Бёдевадта – Bödewadt pump). Они встречаются у плоскости симметрии и вновь порождают радиальные потоки, которые в окрестности этой плоскости теперь направлены к боковой поверхности. Натекая на эту поверхность, они образуют два нисходящих к торцам осевых потока. Таким образом, вновь возникает циркуляция жидкости в меридиональном сечении цилиндра, направление которой противоположно таковому в процессе спин-апа. С точностью до направления линии тока жидкости в процессе спин-дауна и спин-апа в соответственные моменты времени весьма похожи друг на друга и различаются лишь некоторыми деталями. Например, вихри, образующиеся вблизи пересечения боковой поверхности и торцов, имеют эллиптическую форму. Большие оси этих эллипсов слегка отклоняются от радиального направления, причем в разные стороны в процессах спин-апа и спин-дауна. Заметна также некоторая разница в абсолютных значениях скорости вторичных те-

чений в одни и те же моменты времени. Отметим, что в линейном случае (когда $\varepsilon \sim 0$) существует полная симметрия между этими процессами: картины вторичных течений совпадают, если направление линий тока в одной из них поменять на противоположное. В нелинейном случае эта симметрия, как мы видим, слегка нарушается.

Заметим, что теперь радиальный электрический ток в окрестности плоскости симметрии направлен от оси к боковой стенке. Поэтому возникающая сила Ампера будет направлена против азимутальной скорости и, следовательно, будет тормозить азимутальный поток, способствуя более быстрому завершению процесса спин-дауна. На рис. 5 показано поведение во времени интегральных гидродинамических и электрических характеристик процесса: полного момента импульса L и полного тока I в экман-гартмановском слое. Для обеих величин присутствие магнитного поля столь же существенно, как и в процессе спин-апа: переход к новому стационарному состоянию происходит тем быстрее, чем больше индукция приложенного поля.

Заключение

Из представленных данных видно, что магнитное поле существенно влияет на поведение обеих введенных выше интегральных характеристик, уменьшая время перехода к новому состоянию стационарного движения тем больше, чем больше индукция поля. Ввиду того, что новое состояние твердотельного вращения достигается лишь асимптотически (при $t \rightarrow \infty$), время перехода τ_S (время спин-апа) количественно можно определить лишь условно, приняв, например, что τ_S – это такое время, что $L_z(\tau_S) = 0,97L_0$. Тогда можно построить зависимость τ_S от индукции приложенного поля. Она приведена на рис. 6 вместе с аналогичной зависимостью для процесса спин-дауна. По оси абсцисс здесь откладывается обратное число Гартмана, поскольку, как отмечалось выше, для больших магнитных полей в случае линейного спин-апа справедливо соотношение

$$\tau_S = \left(\frac{h^2 \rho}{\nu \sigma B_0^2} \right)^{1/2} \sim \frac{1}{Ha}.$$

Видно, что в пределе больших магнитных полей ($1/Ha \rightarrow 0$) оно имеет место и для нелинейных процессов спин-апа и спин-дауна. Кроме того, в этом пределе исчезает асимметрия между процессами спин-апа и спин-дауна, обусловленная их нелинейностью.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 07-03-96048-р_урал_а.

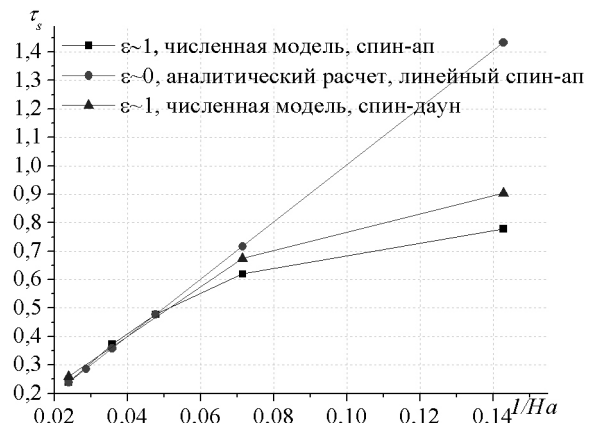


Рис. 6. Зависимость времени спин-апа и спин-дауна от числа Гартмана

Литература

1. Hurler, D.T.J. Handbook of Crystal Growth / D.T.J. Hurler // R, W. Series, in D.T.J. Hurler (Ed.), Elsevier. – 1994. – V. 2. – P. 259.
2. Benton, E.R. Spin-up / E.R. Benton, A. Clark // Annual Review of Fluid Mechanics. – 1974. – № 6. – P. 257–280.
3. Spin-up from rest in a cylinder of an electrically conducting fluid in an axial magnetic field / C.H. Lee, T. Tagawa, H. Ozoe, J.M. Hyun // Acta Mechanica. – 2006 – V. 186. – P. 203–220.
4. Крутильные колебания цилиндра, заполненного проводящей жидкостью в осевом магнитном поле / В.П. Бескачко, Г.П. Вяткин, Н.М. Писарев, М.Б. Хисматулин // Расплавы. – 1991. – № 5. – P. 31–38.
5. Теория крутильного вискозиметра, помещенного в осевое магнитное поле / В.П. Бескачко, Г.П. Вяткин, Н.М. Писарев, М.Б. Хисматулин // Магнитная гидродинамика. – 1992. – № 2. – С. 65–70.
6. Бескачко, В.П. Крутильный вискозиметр в осевом магнитном поле: эксперимент / В.П. Бескачко, М.Б. Хисматулин // Магнитная гидродинамика. – 1993. – № 1. – P. 117–122.

7. William, B. Watins. Spin-up from rest in a cylinder / Watins B. William, R.G. Hussey // The Physics of Fluids. – 1977. – V. 20. – P. 1596–1604.

8. Ландау, Л.Д. Электродинамика сплошных сред / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1982. – 320 с.

Поступила в редакцию 21 мая 2009 г.

THE MAGNETIC FIELD INFLUENCE ON THE PROCESSES OF NON-LINEAR SPIN-UP AND SPIN-DOWN IN THE CONFINED CYLINDER

The magnetic field influence on the processes of non-linear spin-up and spin-down in the conductive liquid is investigated. The mechanisms of the acceleration and the deceleration of the liquid's particles in the presence of the magnetic field are discussed. It was shown, that the asymmetry between these processes disappears in the case of the strong fields, as well as in the case of linear processes.

Keywords: magnetohydrodynamics, spin-up, numerical methods.

Golovnya Oksana Aleksandrovna – engineer, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

Головня Оксана Александровна – инженер, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

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

Korenchenko Anna Yevgenyevna – Dr. Sc. (Physics and Mathematics), associated professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

Коренченко Анна Евгеньевна – доктор физико-математических наук, доцент, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

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

Beskachko Valeriy Petrovich – Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

Бескачко Валерий Петрович – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА И ДИНАМИКИ РАССЛОЕНИЯ ЭМУЛЬСИИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

Г.Т. Закирьянова, Л.А. Ковалева, Н.М. Насыров

Численно исследуется влияние высокочастотного (ВЧ) и низкочастотного (НЧ) электрических полей и их совместное воздействие на процессы тепломассопереноса и расслоения эмульсии на нефть и воду. При моделировании учитываются пондеромоторные силы, действующие на среду со стороны электромагнитного (ЭМ) поля, и перекрёстные эффекты тепломассопереноса, возникающие при неизотермическом течении жидкости. Проведено сопоставление результатов расчетов с известными экспериментальными данными.

Ключевые слова: электрическое поле, тепломассоперенос, расслоение эмульсии.

Введение

Проблема разрушения водонефтяных эмульсий обусловлена необходимостью обезвоживания и обессоливания нефти, ликвидации нефтешламовых амбаров и утилизации их продукции. Первая задача связана с прогрессирующим ростом числа обводненных месторождений: на многих крупнейших месторождениях России доля воды в продукции составляет 90 %, а в целом по России превышает 83,5 % [1]. Вторая задача – экологическая – вызвана огромным количеством загрязненных водно-почвенных сред на территории объектов нефтегазодобывающего комплекса и их транспортировки. Для разрушения высокоустойчивых эмульсий широко используется способ разделения эмульсии на нефть и воду внешним электрическим полем промышленной частоты. Однако при повышении напряженности электрического поля больше некоторого критического значения возникает побочный процесс, ведущий к электрическому диспергированию капель на более мелкие капли. Явление электрического диспергирования весьма нежелательно, так как при этом затрудняется слияние капель и эмульсия становится еще более устойчивой. При повышенном содержании воды в эмульсии может произойти электрический пробой. Поэтому в промышленные электродегидраторы для обезвоживания принимается эмульсия с содержанием воды не более 30 %.

Для ВЧ электрического поля критической напряженности практически не существует [2]. В ВЧ поле может обрабатываться эмульсия с содержанием воды до 80–90 %. Кроме того, в высоком диапазоне частот эмульсия поглощает ЭМ энергию, в среде появляются распределенные источники тепла. Под действием неоднородного электрического поля происходит движение капель в сторону увеличения напряженности электрического поля (пондеромоторные силы) [3], а под действием неоднородного температурного поля происходит движение капель в сторону меньшей температуры (перекрестные явления – термо- и электротермодиффузия) [4]. Всё это приводит к столкновению, слиянию и укрупнению капель, в результате чего капли воды, как более тяжелые чем нефть, под действием гравитации опускаются вниз, происходит расслоение эмульсии на нефть и воду.

ВЧ способ разрушения стойких нефтяных эмульсий успешно опробован в лабораторных и промышленных условиях [5, 6]. Для этого были созданы два макетных образца электродегидратора трубного типа. Для питания электродегидратора использовался ламповый генератор ЛД-2-60М с водяным охлаждением и рабочей частотой 13,56 МГц. В результате установлено:

- применение ВЧ электрического поля обеспечивает эффективное разрушение стойких эмульсий с объёмным содержанием воды 20–50 % и массовым содержанием механических примесей 0,3–10 %. Остаточное объёмное содержание воды при этом на выходе составило 8–10 %, а из отстойника, установленного после электродегидратора, – 1,5–4 %;
- использование электродегидратора позволило снизить расход деэмульгатора и температуру термохимического обезвоживания нефти.

Разработанная установка для разрушения водонефтяной эмульсии воздействием ВЧ электрического поля защищена авторским свидетельством [7].

Для понимания механизма разложения водонефтяных эмульсий, обоснования режимов его проведения, прогнозирования результатов в зависимости от свойств среды и параметров внешнего воздействия в предлагаемой работе сформулирована математическая модель в диффузионном приближении к рассматриваемому процессу. Численно решается одномерная задача в радиальной системе координат в вертикальном цилиндрическом конденсаторе при одновременном действии ВЧ и НЧ электрических полей. Пондеромоторные силы в этом случае включают две составляющие, обусловленные избирательным действием ВЧ и НЧ электрических полей. Для сравнения исследуется динамика отстоя эмульсии и в этих двух вариантах воздействия.

1. Постановка задачи и основные уравнения при совместном воздействии ВЧ и НЧ полей. При формулировке математической модели полагается, что ось координат совпадает с осью цилиндрического конденсатора. На капли воды, движущиеся в покоящейся жидкости со скоростью \vec{v} , действует сила сопротивления Стокса [3]:

$$\vec{F} = 6\pi\eta_f r_0 \vec{v},$$

где r_0 – радиус капли; η_f – вязкость дисперсионной среды (нефти).

Система уравнений, описывающая движение глобул воды в эмульсии под действием сил ЭМ происхождения, нагрев эмульсии под действием поля распределенных источников тепла, а также пространственно-концентрационное распределение диспергированной фазы, имеет вид:

$$\rho_v \frac{\partial v}{\partial t} + \rho_v v \frac{dv}{dr} = -\frac{3kcv}{4\pi r_0^3} + \frac{c}{2} \frac{\partial(\varepsilon_{cRF} E_{RF}^2)}{\partial r} + \frac{c}{2} \frac{\partial(\varepsilon_{cLF} E_{LF}^2)}{\partial r}, \quad (1)$$

$$\varepsilon_{cRF} = \frac{\partial(\varepsilon_0 \varepsilon'_{sRF})}{\partial c}, \quad \varepsilon'_{sRF} = \varepsilon'_{vRF} \cdot \varepsilon_f'^{(1-c)},$$

$$\varepsilon_{cLF} = \frac{\partial(\varepsilon_0 \varepsilon'_{sLF})}{\partial c}, \quad \varepsilon'_{sLF} = \varepsilon'_{vLF} \cdot \varepsilon_f'^{(1-c)},$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) - v \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r (\alpha_T + \alpha_T^e) D \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad (2)$$

$$\rho_s c_s \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_s \frac{\partial T}{\partial r} \right) + q, \quad (3)$$

$$q = \frac{\omega \varepsilon_0 \varepsilon'_{sRF} \operatorname{tg} \delta_{sRF}}{2} |\dot{E}_{RF}|^2, \quad E = \frac{U}{r} \ln \frac{r_2}{r_1},$$

$$\rho_v = \rho_v^0 c, \quad \rho_v^0 = \text{const}, \quad \rho_f = \rho_f^0 (1-c), \quad \rho_f^0 = \text{const},$$

$$\rho_s = \rho_f + \rho_v, \quad c_s = c_f (1-c) + c \cdot c_v, \quad \lambda_s = \lambda_f (1-c) + c \lambda_v,$$

$$\eta_f = \eta_0 \exp(-\gamma \Delta T).$$

Здесь v, f, s, RF, LF – индексы, относящиеся к воде, нефти, их смеси, ВЧ и НЧ воздействию на эмульсию; $\Delta T = T - T_0$; T – температура эмульсии; T_0 – первоначальная температура эмульсии; q – плотность распределённых источников тепла; ρ_f^0 и ρ_v^0 – истинные плотности несущей и диспергированной фаз; α_t, α_t^e – параметры термодиффузии и электротермодиффузии; E – напряженность электрического поля; ε_0 – электрическая постоянная; $\varepsilon'_s, \operatorname{tg} \delta_s$ – относительная диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь смеси нефти и воды; U – разность потенциалов между обкладками конденсатора; r_1, r_2 – радиусы внутреннего и внешнего обкладок конденсатора; η_0 – первоначальная вязкость нефти; γ – коэффициент, учитывающий зависимость вязкости нефти от температуры; ρ_s, c_s, λ_s – плотность, удельная теплоемкость и теплопроводность смеси нефти и воды; c – объемная концентрация глобул воды; D – коэффициент диффузионного перемешивания.

Расчет диэлектрической проницаемости смеси нефти и воды в зависимости от их объемного соотношения производился по формуле Лихтенеккера:

$$\varepsilon'_s = \varepsilon_v'^c \cdot \varepsilon_f'^{(1-c)}.$$

Для расчетных исследований принято, что обкладки конденсатора теплоизолированы и непроницаемы для капелек воды, гидрофобны, поэтому концентрация частиц на них принята равной нулю:

$$v(r,0) = 0, \quad v(r_2,t) = 0; \quad (4)$$

$$c(r,0) = c_0, \quad c(r_1,t) = 0, \quad c(r_2,t) = 0, \quad (5)$$

$$T(r,0) = T_0, \quad \frac{\partial T(r_1,t)}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T(r_2,t)}{\partial r} = 0, \quad (6)$$

где c_0 – исходная объемная концентрация капелек воды в эмульсии.

2. Экспериментальные исследования. Данные по воздействию ВЧ электрического поля, НЧ электрического поля промышленной частоты и их совместного действия на эмульсию приведены в [8]. В этой работе модель вертикального цилиндрического электродегидратора представляла собой коаксиальную систему двух латунных труб диаметрами 40 и 12 мм. В качестве источника ВЧ напряжения использовали генератор ВЧД 2,5/13-СД-Л01 с выходной мощностью около 1 кВт и частотой генерации 13,56 МГц. Искусственную водонефтяную эмульсию готовили циркуляцией в шестеренчатом насосе (2000 об/мин) из нефти Ромашкинского месторождения. Время обработки эмульсии полем составляло 30 с. Для сравнения эффективности действия НЧ и ВЧ полей на степень разрушения эмульсий напряжение питания в обоих случаях было одинаковым – около 1,3 кВ. Обработывали эмульсии полем при комнатной температуре. Затем в стеклянных отстойниках исследовали кинетику расслоения эмульсий с 5-, 10-, 15-, 20 %-ным содержанием воды при 50 °С (до такой же температуры нагревалась эмульсия при ВЧ воздействии).

3. Решение задачи и анализ результатов. Система уравнений (1)–(3) с краевыми условиями (4)–(6) решалась методом конечных разностей по неявной схеме.

Принятые для расчётов параметры среды: $\rho_f^0 = 848 \text{ кг/м}^3$; $\rho_v^0 = 1000 \text{ кг/м}^3$; $c_f = 1885 \text{ Дж/кг}\cdot\text{К}$; $c_v = 4190 \text{ Дж/кг}\cdot\text{К}$; $\lambda_f = 0,125 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$; $\lambda_v = 0,582 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$; $T_0 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $\eta_0 = 0,01561 \text{ Па}\cdot\text{с}$; $\gamma = 0,02902 \text{ К}^{-1}$; $\varepsilon'_v = 81$; $\text{tg}\delta_v = 0,0025$; $\varepsilon'_{fRF} = 2,5$; $\text{tg}\delta_f = 0,1$; $c_0 = 0,2$; $\varepsilon'_{fPF} = 2,9$. В расчетах использованы значения термодиффузионных коэффициентов, полученные в работе [9] путем сравнения экспериментального и математического моделирования: $\alpha_T = 0,0025 \text{ К}^{-1}$; $\alpha_T^e = 0,115 \text{ К}^{-1}$. Коэффициент диффузионного перемешивания определен путём сравнения расчетных и опубликованных в [8] экспериментальных данных: $D = 4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$. Ориентирами при сравнении служили температура эмульсии в результате ВЧ воздействия и количественные характеристики кинетики ее расслоения.

При моделировании избирательного ВЧ и НЧ воздействий на эмульсию учитывается, что на капли воды действует только соответствующая составляющая пондеромоторной силы. Таким образом, в первом случае в уравнении движения (1) отсутствует третье слагаемое в правой части, во втором – исключается второе слагаемое и не решается уравнение теплопроводности.

Результаты численных расчетов показывают, что характер распределения температуры имеет вид спадающей экспоненты от внутренней обкладки конденсатора к внешней, а пространственное распределение скоростей движения глобул воды существенно различается по величине и направлению. В малой области (до 8 мм) вблизи внутренней обкладки конденсатора скорости положительны и достаточно велики по сравнению со скоростями во всей остальной части (от 8 до 20 мм) конденсатора, где они имеют отрицательные значения. Причем при совместном воздействии на эмульсию ВЧ и НЧ полей значения скоростей заметно больше, чем в случае избирательного действия на эмульсию ВЧ поля (рис. 1). При избирательном действии НЧ поля значения скоростей на 1–2 порядка меньше. В результате при всех вариантах воздействия движение глобул воды направлено от обкладок конденсатора в его центральную область. Поэтому концентрация воды со временем увеличивается и достигает некоторого максимального значения: при ВЧ и совместном воздействии ближе к внутренней обкладке конденсатора, а при НЧ воздействии – в центральной его части (рис. 2).

Полученные распределения скоростей и концентрации капелек воды объясняются противодействием различных действующих на эмульсию сил: пондеромоторных, электротермодиффузии и Стокса. Пондеромоторные состоят из двух слагаемых:

$$F_1 = \frac{c\varepsilon_c}{2} \frac{\partial(E^2)}{\partial r} \quad \text{и} \quad F_2 = \frac{cE^2}{2} \frac{\partial(\varepsilon_c)}{\partial r}.$$

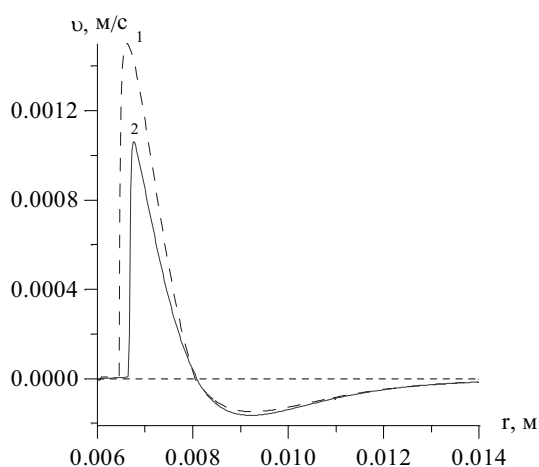


Рис. 1. Распределение скорости движения глобул воды в момент времени $t = 30$ с:
1 – совместное ВЧ и НЧ воздействие; 2 – Воздействие избирательно ВЧ поля на эмульсию

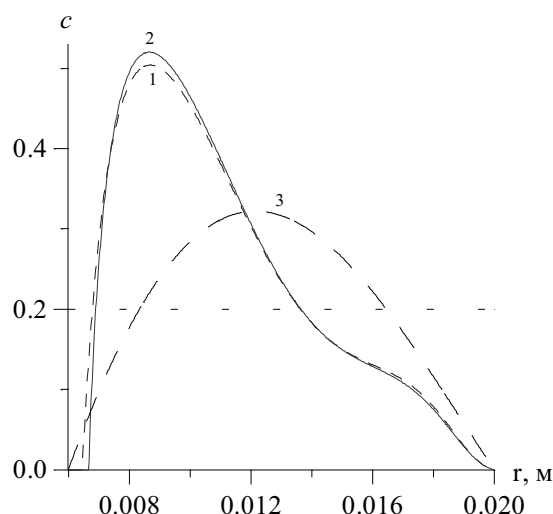


Рис. 2. Распределение концентрации глобул воды в момент времени $t = 30$ с:
1 – совместное ВЧ и НЧ воздействие; 2, 3 – избирательное действие ВЧ и НЧ полей

Первое слагаемое возникает в любой дисперсионной системе в сильно неоднородном электрическом поле [10]. Кроме того, имеет место относительное перемещение фаз эмульсии благодаря различной диэлектрической проницаемости дисперсной фазы и дисперсионной среды. Эта сила двигает капли в сторону увеличения напряжённости поля, в рассматриваемом случае – к внутренней обкладке конденсатора. Это явление называется диэлектрофорезом. Второе слагаемое проявляется всюду, где диэлектрическая проницаемость среды меняется от точки к точке. Пример полученного в результате расчётов пространственного распределения этих сил в фиксированный момент времени при ВЧ воздействии на эмульсию приведён на рис. 3. Как видно из рисунка, первое слагаемое всюду отрицательно, а второе может быть как положительным, так и отрицательным и больше по абсолютной величине. Результирующая этих двух сил, а также накладываемая на них неоднородность теплового поля, вызывающая электротермодиффузионный перенос частиц, и определяет характер распределения скоростей и концентраций, приведенных на рис. 1 и 2. При избирательном же действии НЧ поля нагрева среды не происходит, поэтому распределение концентраций имеет более равномерный характер.

4. Расчёт динамики отстоя эмульсии и сравнение с экспериментом. Для проведения оценочных расчетов эффективности расслоения эмульсии необходимо учитывать, что реальные эмульсии являются полидисперсными системами, в которых большие капли опускаются быстрее и попутно захватывают маленькие благодаря наличию диполь-дипольного взаимодействия [10]. При наложении на эмульсию внешнего электрического поля вводится константа коагуляции, характеризующая процесс укрупнения частиц:

$$K(V, w) = (v_V - v_w) E \sqrt{\frac{g_1 \varepsilon_0 \varepsilon_s'}{1 - g_1} \frac{18 \lambda V_g}{\rho_p g}}, \quad \text{м}^3/\text{с},$$

где V_g – объём большой капли; v_V, v_w – скорость оседания большой и маленькой капель соответственно, определяемая по формуле Стокса:

$$v_{V,w}(r, t) = \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}} \frac{g \rho_p}{6\pi \eta_n(r, t)} V_{g,t}^{2/3}, \quad (7)$$

где ρ_p – разность плотностей воды и нефти; $g_l = (d/D)^2$; D, d – диаметры большой и маленькой капель; g – ускорение свободного падения; $V_{g,l}$ – объём капель; индекс l относится к маленькой капле; λ – коэффициент, компенсирующий завышенное значение силы диполь-дипольного взаимодействия ($\lambda < 1$). Параметр λ и соотношение d/D подбирались из условия максимальной близости экспериментальных и расчетных кривых кинетики отстоя эмульсии. Наилучшее совпадение результатов соответствует следующим значениям: $d/D = 0,26$; $\lambda = 0,999$ – при совместном воздействии ВЧ и НЧ электрических полей; $\lambda = 0,9$ – при воздействии ВЧ поля; $\lambda = 0,006$ – при воздействии НЧ поля.

Вследствие слияния капель воды число их в эмульсии уменьшается. Время, в течение которого число капель уменьшается в 2 раза, называется

временем коагуляции: $t_k(r,t) = \frac{2}{K(V,w)N(r,t)}$,

где $N(r,t)$ – число капель в единице объёма. Число капель в единице объёма конденсатора в предположении, что эмульсия состоит преимущественно из больших капель, так как при рассматриваемых полях диспергирование незначительно, можно определить по формуле $N(r,t) = c(r,t)/V_g$, где $c(r,t)$ – объемная концентрация капель воды в эмульсии. Далее, определив число периодов $n(r,t) = \log_2 N(r,t)$, за время которых число капель уменьшается вдвое, можно вычислить время, за которое число капель в эмульсии уменьшится до нуля:

$$t_{sed}(r,t) = t_k(r,t) n(r,t).$$

Для расчёта динамики расслоения эмульсии вычисляются интегральные значения количества капель воды в эмульсии в начальный N_0 и текущий N_k моменты времени. Результаты подставляются в выражение $V(t) = (1 - N_k/N_0) \cdot 100\%$.

Временная зависимость $V(t)$ определяет динамику расслоения эмульсии.

Необходимые для расчетов зависимости $c(r,t)$ и $\eta_n(r,t)$ в (7) находятся из численного решения задачи (1–6). На рис. 4 и 5 приведены кривые пространственного распределения концентра-

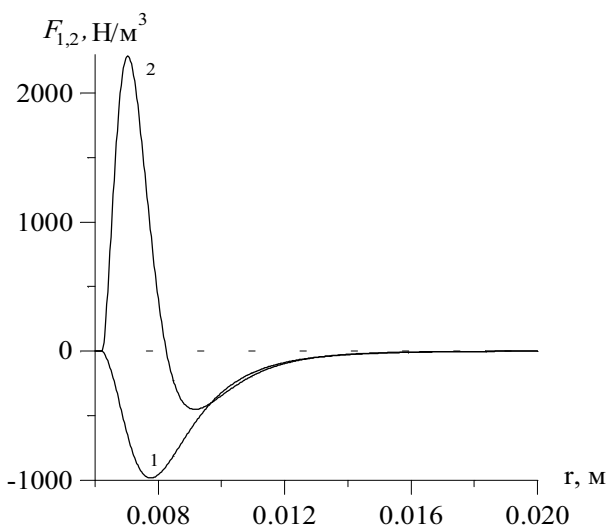


Рис. 3. Распределение 1- (кривая 1) и 2-го (кривая 2) слагаемых пондеромоторной силы при ВЧ воздействии на эмульсию в момент времени $t = 10$ с

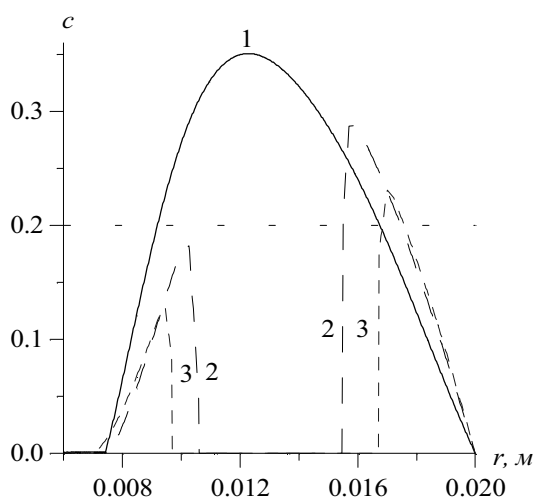


Рис. 4. Распределение концентрации эмульсии, обработанной ВЧ полем: 1 – $t = 1$ мин; 2 – $t = 2$ мин; 3 – $t = 3$ мин

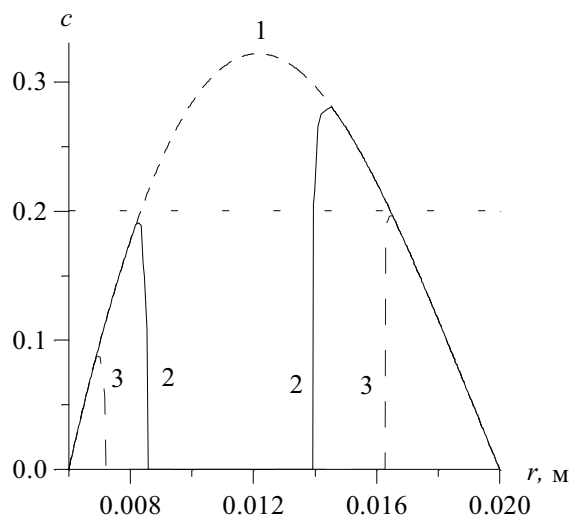


Рис. 5. Распределение концентрации эмульсии, обработанной НЧ полем: 1 – $t = 5$ мин; 2 – $t = 10$ мин; 3 – $t = 20$ мин

ции эмульсии в различные моменты времени после 30-секундного воздействия ВЧ и НЧ полями и начала расслоения.

Как видно из рис. 4 и 5, к моменту интенсивного расслоения максимумы в распределении концентрации воды в обоих случаях расположены в центральной части электродегидратора, однако при ВЧ обработке эмульсии время начала ее расслоения равно приблизительно 1 минуте, а при НЧ воздействии – около 7 минут.

Характер расслоения эмульсии при избирательном действии ВЧ и НЧ полей, а также при их совместном действии иллюстрируется рис. 6, на котором показано время начала расслоения эмульсии в различных точках пространства.

На рис. 7 и 8 приведены расчетные и полученные в [8] экспериментальные кривые динамики расслоения эмульсии при воздействии на неё одновременно ВЧ и НЧ полей, а также их избирательного действия.

Как видно из рисунков, можно говорить о хорошем качественном совпадении результатов расчетов с экспериментальными данными.

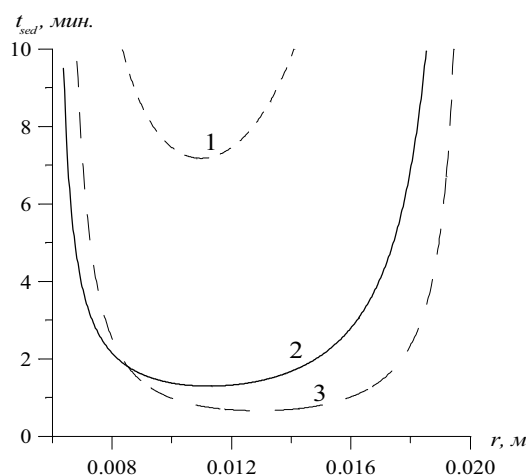


Рис. 6. Распределение времени расслоения эмульсии на нефть и воду: 1 – обработанной НЧ полем; 2 – обработанной ВЧ полем; 3 – обработанной совместно ВЧ и НЧ полями

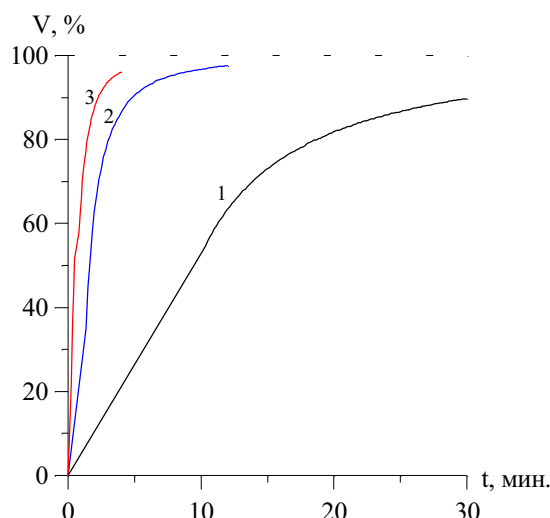


Рис. 7. Расчетная динамика расслоения эмульсии: 1 – НЧ полем; 2 – ВЧ полем; 3 – совместно НЧ и ВЧ полями

Заключение. Сформулированная математическая модель процесса тепломассопереноса и динамики расслоения эмульсии при действии ВЧ и НЧ электрических полей позволяет дать количественную оценку распределения концентрации капель в эмульсии, скорости их движения и скорости расслоения эмульсии на нефть и воду, что необходимо при прогнозировании использования данного метода для обезвоживания эмульсии. Рассмотрены случаи расслоения эмульсии при избирательном действии НЧ и ВЧ полей, а также их совместного воздействия. Проведенное сравнение теоретических расчетов с известными экспериментальными исследованиями показало хорошее качественное совпадение расчётных и экспериментальных данных.

Расчеты показали, что при наложении ВЧ поля практически полное разрушение эмульсии после 30-секундного воздействия происходит за 12 минут, при совместном действии ВЧ и НЧ полей – за 4 минуты, при избирательном НЧ воздействии – за 50 минут. Вклад в процесс расслоения эмульсии ВЧ поля связан не только с действием собственно пондеромоторных сил, но и неоднородностью возникающего теплового поля, что делает процесс расслоения наиболее эффективным.

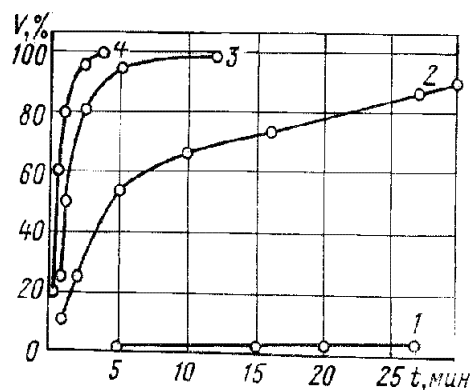


Рис. 8. Экспериментальная динамика расслоения эмульсии: 1 – не обработанная полем; 2, 3, 4 – обработанная НЧ и ВЧ полями соответственно и совместно ВЧ и НЧ полями

Литература

1. Хавкин, А.Я. Нанотехнологии в добыче нефти и газа / А.Я. Хавкин. – М.: Нефть и газ. ПЦ «НТИС», 2008. – 171 с.
2. Саяхов, Ф.Л. Исследование термо- и гидродинамических процессов в многофазных средах в высокочастотном электромагнитном поле применительно к нефтедобыче: дис. ... докт. физ.-мат. наук / Ф.Л. Саяхов. – М., 1984. – 449 с.
3. Гогосов, В.В. Диффузионная и многоскоростная модели двухфазных сред в электрическом поле / В.В. Гогосов, В.А. Налетова, Г.А. Шапошникова // ПММ. – 1980. – Вып. 2. – С. 290 – 300.
4. Нигматулин, Р.И. Перекрестные явления переноса в дисперсных системах, взаимодействующих с высокочастотным электромагнитным полем / Р.И. Нигматулин, Ф.Л. Саяхов, Л.А. Ковалева // Докл. РАН. – 2001. – Т. 377, № 3. – С. 340–343.
5. Хакимов, В.С. Разрушение стойких нефтяных эмульсий на промыслах электромагнитными полями резонансных частот / В.С. Хакимов, Ф.Л. Саяхов, Н.Ш. Имашев // Научно-производственные достижения нефтяной промышленности в новых условиях хозяйствования: науч.-техн. информ. сб. – М.: 1989. – Вып. 6. – С. 12–16.
6. Sayakhov, F.L. Interaction of Highly Stable Water-Oil Emulsion With Radio Frequency Electromagnetic Field / F.L. Sayakhov, N.Sh. Imashev, M.A. Fatykhov // Heavy Crude and Tar Sands – Hydrocarbons For the 21-st Century. 5-th UNITAR International Conference on Heavy Crude and Tar Sands. – 1991. – V. 3. Recovery processes. – P. 507–513.
7. А.с. № 700163 СССР, кл. В 01 D 17/06, С 10 G 33/02. Установка для разрушения водонефтяной эмульсии / Ф.Л. Саяхов, В.С. Хакимов, А.И. Арутюнов и др. опубл. 05.12.1979, Бюл. № 44.
8. Диэлектрические свойства и агрегативная устойчивость водонефтяных эмульсий / Ф.Л. Саяхов, В.С. Хакимов, А.И. Арутюнов и др. // Нефтяное хозяйство. – 1979. – № 1. – С. 36–39.
9. Саяхов, Ф.Л. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на перекрестные эффекты переноса в многокомпонентных системах / Ф.Л. Саяхов, Л.А. Ковалева, Н.М. Насыров, А.Д. Галимбеков // Магнитная гидродинамика. – 1998. – Т. 34, № 2. – С. 148–157.
10. Панченков, Г.М. Поведение эмульсии во внешнем электрическом поле / Г.М. Панченков, Л.К. Цабек. – М.: Химия, 1969. – 190 с.

Поступила в редакцию 31 марта 2009 г.

RESEARCH OF HEAT AND MASS TRANSFER PROCESSES AND DYNAMICS OF EMULSION STRATIFICATION UNDER THE INFLUENCE OF ELECTRIC FIELDS

The influence of the radio-frequency (RF) and low-frequency (LF) electric fields and their joint impact on processes of heat and mass transfer and emulsion stratification on oil and water are numerically investigated. At modeling the effect of ponderomotive forces on the medium from electromagnetic (ЭМ) field and also heat and mass transfer cross effects arising at nonisothermal current of liquid are considered. Comparison of calculation results with known experimental data is carried out.

Keywords: electric field, heat and mass transfer, emulsion stratification.

Zakiryanova Galiya Timergazievna – senior lecture of Ufa Branch of Russian State Trade and Economy University.

Закирьянова Галия Тимергазиевна – старший преподаватель Уфимского института (филиала) Российского государственного торгово-экономического университета.

Kovaleva Liana Aronovna – Doctor of Engineering Science, Professor, Head of the Applied Physics department of Bashkir State University, Ufa, Russia.

Ковалева Лиана Ароновна – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой прикладной физики Башкирского государственного университета.
e-mail: Liana@ic.bashedu.ru

Nasyrov Nur Mutagarovich – Candidate of Science (Physics and Mathematics), associate professor of the Applied Physics department of Bashkir State University, Ufa, Russia.

Насыров Нур Мутагарович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры прикладной физики Башкирского государственного университета.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА НА ПОВЕРХНОСТЬ РАЗРУШЕНИЯ АЛЮМИНИЯ ПРИ ПОЛЗУЧЕСТИ

Ю.Ф. Иванов, С.В. Коновалов, О.А. Столбоушкина, В.Е. Громов

Экспериментально изучено влияние электрического потенциала на кривые ползучести технически чистого Al. Методами сканирующей электронной микроскопии проведены исследования поверхности разрушения и микрорельефа боковой поверхности вблизи поверхности разрушения образцов, формирующихся в условиях ползучести. Показано, что наложение потенциала +1 В приводит к некоторому снижению вязкого характера разрушения технически чистого алюминия при деформации в условиях ползучести и рассмотрены возможные причины, способствующие этому.

Ключевые слова: ползучесть, поверхность разрушения, потенциал.

Введение

Разработка эффективных способов внешнего электрического воздействия на прочность и пластичность материалов и создание на этой базе высокопроизводительных технологических процессов обработки представляет собой важную и актуальную проблему, решение которой во многом связано с пониманием физической природы деформирования с наложением полей и токов [1, 2]. Деформационное поведение металлов и сплавов чувствительно как к токовому воздействию, так и к электрическим потенциалам. Наиболее изучено в этом плане влияние обработки короткими мощными импульсами электрического тока, которая, оказывая влияние на дефектную субструктуру, может изменять распределение внутренних напряжений, фазовый состав, зеренную структуру и, в конечном итоге, существенно снижать сопротивление деформированию [1, 2]. Природа токового воздействия сложна и включает в себя ряд взаимосвязанных эффектов: электронно-пластический, пондемоторный или пинч-эффект, скин-эффект, выделение джоулева тепла [3]. Задачи выделения этих эффектов в чистом виде, установления их иерархии и выяснения удельного вклада каждого из них в пластификацию материалов являются в последнее время предметом многочисленных исследований [4].

Кроме значительного эффекта прямого токового воздействия на процесс деформирования (отмечаемого, в частности, при ползучести [5]) изменения деформационных характеристик можно достичь при изменении электрического потенциала поверхности [6, 7], величина которого контролирует ход многих практически важных процессов, таких как коррозия, износ и т.д. Эффект электрического потенциала на пластическое течение металлов и сплавов изучен в меньшей степени [1]. В [8] выявлено ускорение ползучести и снижение долговечности при наложении слабого потенциала 1 В к изолированному образцу Al, подвергнутому испытанию на ползучесть.

Цель данной работы состоит в анализе количественных характеристик структуры поверхности разрушения технически чистого алюминия, формирующейся в условиях ползучести при наложении потенциала +1 В и без него.

Материал и методика исследования

Исследования выполнены на отожженных при 770 К в течение двух часов рекристаллизованных проволочных образцах диаметром 2,5 мм и с длиной рабочей части 200 мм. Для записи деформации ползучести использована установка с программным модулем, позволяющим фиксировать во времени удлинение испытываемого образца, вызванное действием постоянного растягивающего напряжения 36,7 МПа ($\sim 10^{-4}$ ϵ) при комнатной температуре. В процессе деформации с момента приложения нагрузки непрерывно фиксировалась общая деформация удлинения образца как функция времени $\epsilon(t)$ [9]. Статистический анализ проводили по 15 образцам, подвергнутым испытаниям на ползучесть, как с приложением электрического потенциала +1В, так и без него с использованием стандартных методов математической статистики [10]. Средняя квадратичная ошибка среднего значения скорости ползучести $\langle \dot{\epsilon} \rangle$ вычислялась по формуле $s_n = \pm \sqrt{\sigma_n^2 / n}$, где

$\sigma_n^2 = \frac{\sum (\langle \dot{\epsilon} \rangle - \dot{\epsilon}_i)^2}{n-1}$ – дисперсия измеренных значений $\dot{\epsilon}_i$ при $n = 15$. При сравнении средних значений скорости ползучести без потенциала $\langle \dot{\epsilon}_0 \rangle$ и с ним $\langle \dot{\epsilon}_E \rangle$ вычислялась статистическая значимость принимаемой гипотезы об их различии по критерию Стьюдента $\hat{t} = \frac{\langle \dot{\epsilon}_E \rangle - \langle \dot{\epsilon}_0 \rangle}{\sqrt{\sigma_{nE}^2 + \sigma_{n0}^2}} \cdot \sqrt{n}$ [10].

Анализ поверхности разрушения осуществлялся методами сканирующей электронной микроскопии.

Результаты исследования и их обсуждение

Типичные кривые ползучести технически чистого алюминия, полученные в обычных условиях (кривая 1) и при потенциале поверхности +1 В (кривая 2), приведены на рис. 1. На установившейся стадии процесса ползучести технически чистого алюминия при потенциале поверхности +1 В при сравнимом относительном удлинении протекает с большей скоростью. Так, скорость ползучести алюминия при потенциале +1 В $\dot{\epsilon}_E = 0,042 \pm 0,004$ 1/ч, а без него $\dot{\epsilon}_0 = 0,025 \pm 0,002$ 1/ч, следовательно, относительное изменение скорости ползучести при приложении потенциала, определяемое как $\frac{\Delta \dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0} = \frac{\langle \dot{\epsilon}_E \rangle - \langle \dot{\epsilon}_0 \rangle}{\langle \dot{\epsilon}_0 \rangle}$, составляет 0,63, что находится в соответствии с

нашими данными, приведенными в [8]. Статистическая оценка полученных величин по \hat{t} -критерию Стьюдента ($\hat{t} = 13,44$) показывает, что при числе степеней свободы $n = n_E + n_0 - 2 = 15 + 15 - 2 = 28$ с более чем 95 %-ным уровнем вероятности должна быть принята гипотеза о том, что соответствующие значения $\langle \dot{\epsilon}_0 \rangle$ и $\langle \dot{\epsilon}_E \rangle$ принадлежат к выборкам из различных генеральных совокупностей, то есть различаются значимо. Аналогичное ускорение ползучести наблюдается и при отрицательном потенциале -1 В. Следует ожидать, что эта особенность скажется на количественных характеристиках структуры поверхности разрушения образцов алюминия.

Поверхность разрушения содержит остаточные признаки, которые указывают на протяженность при разрушении высокоэнергетического (вязкого) и низкоэнергетического (хрупкого) распространения трещин. Поэтому для оценки степени вязкости металла часто используют макроскопический вид поверхности излома. Для поверхности изломов гладких цилиндрических образцов, испытанных на растяжение, характерны три зоны: а) волокнистая; б) радиальная; в) зона среза [11]. Волокнистая зона отвечает области медленного роста трещины. Она расположена в центре излома и окружает очаг разрушения, который обычно находится на оси растяжения или рядом с ней. При переходе трещины от медленного роста к быстрому или нестабильному ее распространению образуются радиальные рубцы, которые совпадают с общим

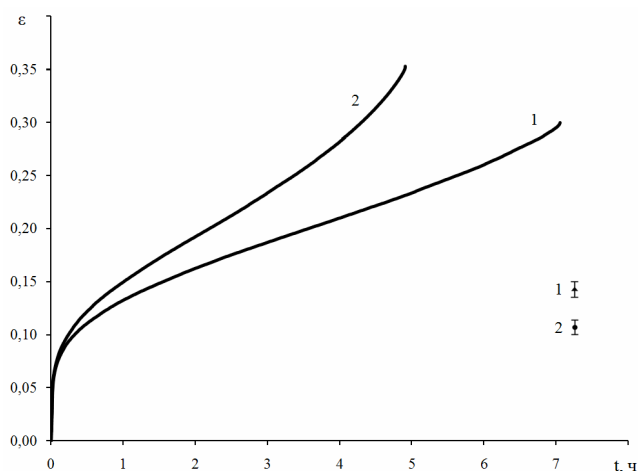


Рис. 1. Типичные кривые ползучести технически чистого алюминия, полученные в обычных условиях (кривая 1) и при потенциале поверхности +1В (кривая 2)

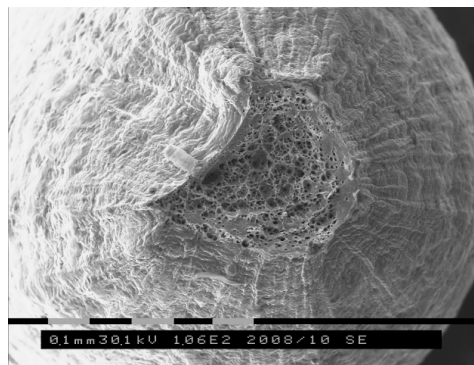


Рис. 2. Макроскопический вид поверхности излома технически чистого алюминия. Сканирующая электронная микроскопия

направлением распространения трещины. Отмечено, что чем больше относительная доля радиальной зоны в изломе, тем более хрупким является состояние испытываемого материала. Зона среза состоит из ровного кольцеобразного участка, смежного со свободной поверхностью образца. Установлено, что с уменьшением вязкости снижается доля зоны среза в изломе материала. Отсутствие зоны среза при испытании гладких образцов возможно в случае чрезвычайно хрупкого состояния [11, 12].

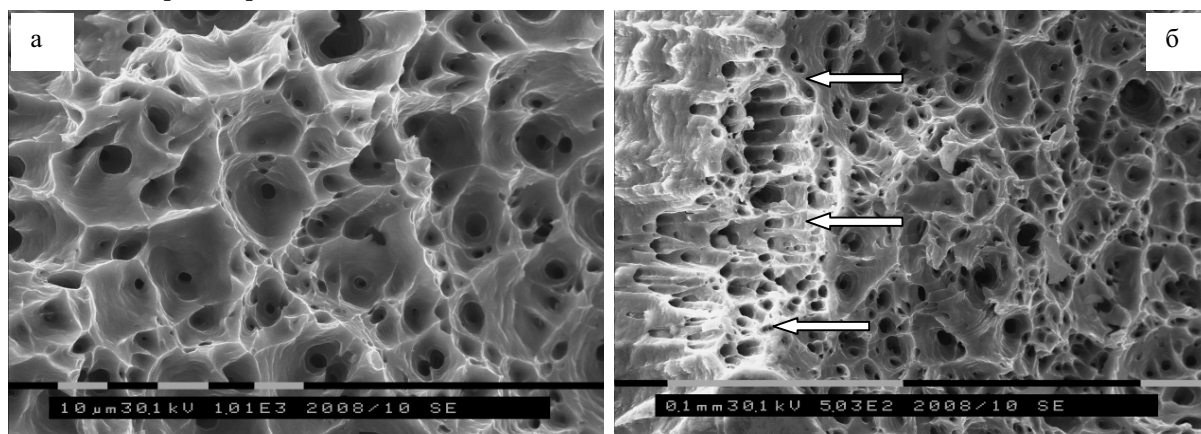


Рис. 3. Фрактограммы поверхности разрушения технически чистого алюминия, испытания на ползучесть при наложении потенциала $\phi = +1$ В. На (б) стрелками указаны ямки сдвига

Анализ поверхности излома цилиндрических образцов технически чистого алюминия, разрушенных при растяжении в условиях ползучести, позволил выявить (независимо от условия проведения эксперимента) две зоны – волокнистую зону и зону среза; радиальная зона отсутствует (рис. 2). Основную площадь поверхности разрушения занимает волокнистая зона. Зона среза в образце, разрушенном без наложения потенциала, составляет 10–12 %; в образце, разрушенном в условиях приложенного потенциала 1 В, относительная площадь, занятая зоной среза, составляет 5–7 %. Следовательно, можно сделать предварительное заключение о том, что наложение потенциала 1 В приводит к снижению вязкости технически чистого алюминия при деформации в условиях ползучести.

Типичные для испытанных образцов фрактограммы, демонстрирующие ямки разрушения волокнистой зоны, приведены на рис. 3, а. Ямки, как правило, разделяют на три группы: равноосные, ямки сдвига и ямки отрыва, последние наблюдались довольно редко. Ямки сдвига формируются в зоне боковых скосов и часто содержат систему овальных ямок, вытянутых в одном и том же направлении – направлении сдвига. Характерные микрофотографии, демонстрирующие присутствие на поверхности разрушения алюминия различных видов ямок, равноосных и сдвига, приведены на рис. 3, а и б, соответственно. Следует отметить, что в наших экспериментах ямки сдвига преимущественно формировались при ползучести алюминия в условиях наложения потенциала.

Испытания образцов технически чистого алюминия приводят к формированию поверхности разрушения с широким диапазоном размеров ямок вязкого излома (рис. 4). Выполненный в настоящей работе статистический анализ поверхности разрушения показал, что средний размер (диаметр) ямок вязкого излома зависит от условий проведения эксперимента. А именно, при деформации без наложения потенциала средний размер ямок вязкого излома $1,84 \pm 1,3$ мкм; наложение потенциала приводит к уменьшению среднего размера ямок вязкого излома в $\sim 1,25$ раза. Одновременно с этим уменьшается и интервал существования размеров ямок: в экспериментах без потенциала максимальный размер ямок достигал 7 мкм; наложение потенциала приводит к уменьшению максимального размера ямок до 5 мкм.

Зона среза в исследованных образцах также содержит ямки вязкого излома (рис. 5). Проведенные количественные исследования показали, что в этом случае средние размеры ямок вязкого излома при испытаниях без потенциала практически совпадают со средними размерами ямок волокнистой зоны (рис. 4, а, б). При наложении потенциала 1 В средний размер ямок вязкого изло-

ма в зоне среза снижается в $\sim 1,3$ раза по сравнению с размерами ямок волокнистой зоны соответствующего образца (рис. 4, в–е).

Считается, что размер ямок (диаметр и глубина) зависит от числа мест зарождения микропор и относительной пластичности матрицы [11, 12]. Чем больше мест зарождения, тем меньше размер ямок. Следовательно, наложение потенциала приводит к увеличению мест зарождения ямок вязкого излома (микропор) при испытаниях технически чистого алюминия. Местами зарождения ямок вязкого излома являются частицы вторых фаз, внутрифазные (границы раздела зерен) и межфазные (границы раздела частица / матрица) границы раздела, внутризеренные дефекты (субзеренные границы, дислокации). Можно ожидать, что наложение потенциала 1 В не приводит (ввиду его малости) к изменению фазового состава, размеров и морфологии частиц второй фазы, состояния и плотности межфазных и внутрифазных границ раздела.

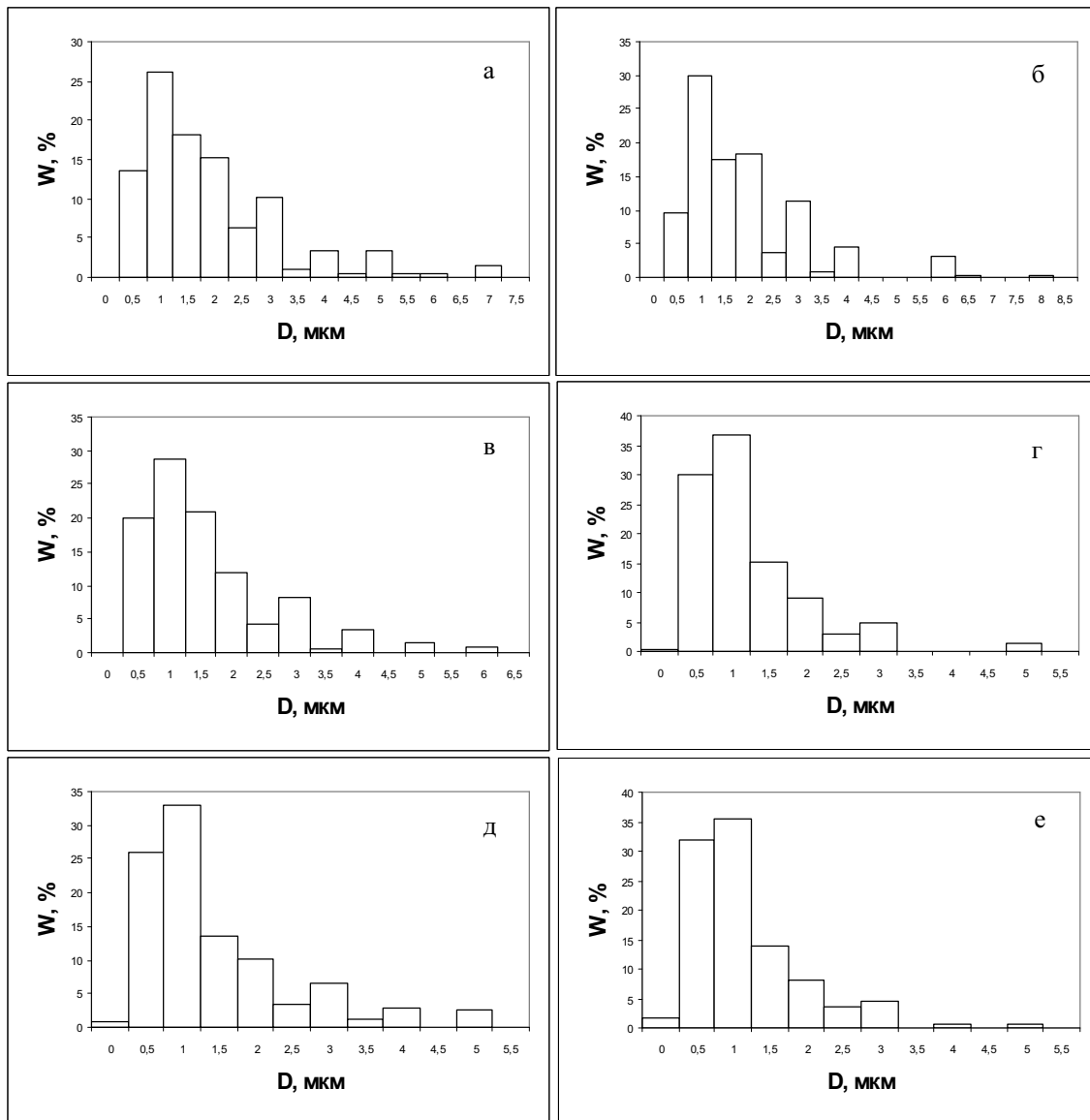


Рис. 4. Распределение ямок вязкого излома по размерам: а) $D = 1,84 \pm 1,3$ мкм, б) $D = 1,85 \pm 1,25$ мкм – испытания без потенциала; в) $D = 1,53 \pm 1,07$ мкм, г) $D = 1,17 \pm 0,8$ мкм, д) $D = 1,4 \pm 1,06$ мкм, е) $D = 1,12 \pm 0,8$ мкм – при потенциале 1 В; а, в, д – зона волокнистого излома; б, г, е – зона среза

Следовательно, полученные результаты могут косвенно свидетельствовать о том, что наложение потенциала оказывает влияние на эволюцию (скорость накопления и аннигиляции, механизмы зарождения и схему перестройки) дефектной субструктуры объема и приповерхностного слоя прутка при ползучести технически чистого алюминия по сравнению с ползучестью алюминия без потенциала.

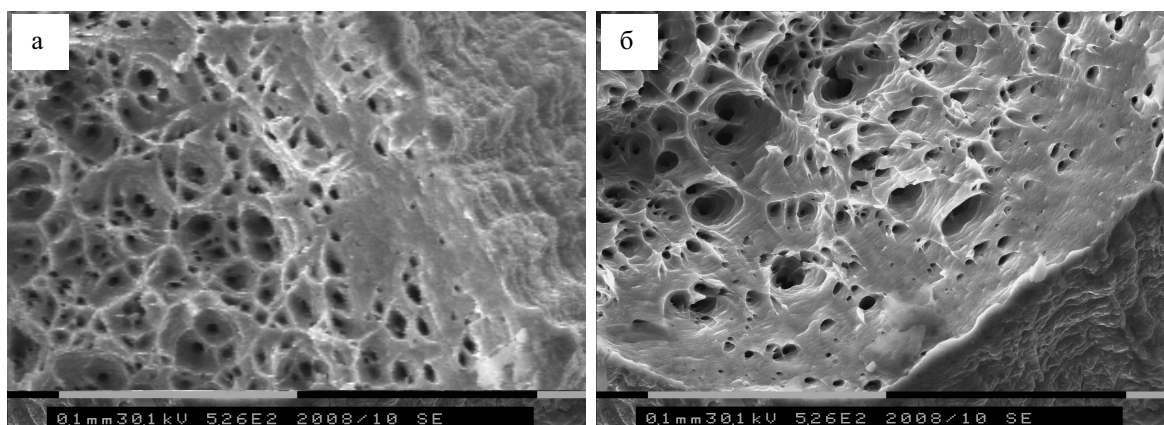


Рис. 5. Фрактограммы поверхности разрушения технически чистого алюминия:
а – без потенциала; б – при наложении потенциала +1 В

Таким образом, выполненный в настоящей работе количественный анализ поверхности разрушения, формирующейся в условиях ползучести технически чистого алюминия, позволяет заключить, что наложение потенциала 1 В, приводящего к ускорению ползучести, снижает вязкий характер разрушения технически чистого алюминия при деформации в условиях ползучести, оказывая влияние на состояние дефектной субструктуры объема и поверхностного слоя материала.

Считаем своим приятным долгом выразить признательность д.ф.-м.н., профессору Л.Б. Зуеву за обсуждение результатов эксперимента и критические замечания.

Литература

1. Громов, В.Е. Электростимулированная пластичность металлов и сплавов / В.Е. Громов, Л.Б. Зуев, В.Я. Целлермайер. – М.: Недра, 1996. – 293 с.
2. Физические основы и технологии обработки современных материалов. Т. 1. / О.А. Троицкий, Ю.В. Баранов, Ю.С. Авраамов, А.Д. Шляпин. – Ижевск: Изд-во «ИКИ», 2004. – 590 с.
3. Conrad, H. On the mechanisms for electroplastic effect in metals / H. Conrad, A.F. Sprecher, S.L. Mannan // Acta met. – 1986. – V. 34. – № 7. – P. 1145–1162.
4. Electroplastic effect in metals: Proceedings of China-Russia Symposium / Institute of Advanced Materials, Siberian State University of Industry; Ed. by V. Gromov, G. Tang. – Novokuznetsk, 2007. – 319 p.
5. Громов, В.Е. Эффективность действия различными видами тока на ползучесть монокристаллов Zn / В.Е. Громов, В.И. Стащенко, О.А. Троицкий // Известия АН СССР. Серия «Металлы». – 1991. – № 2. – С. 154–158.
6. Клыпин, А.А. Связь электронной эмиссии с ползучестью металлических материалов / А.А. Клыпин, Е.С. Соловьев // Проблемы прочности. – 1976. – № 11. – С. 45–49.
7. Клыпин, А.А. О пластической деформации металлов при наличии электрического воздействия / А.А. Клыпин // Проблемы прочности. – 1975. – № 7. – С. 20–26.
8. Коновалов, С.В. О влиянии электрического потенциала на скорость ползучести алюминия / С.В. Коновалов и др. // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49. – Вып. 8. – С. 1389–1391.
9. Коновалов, С.В. Автоматизированная установка для регистрации и анализа ползучести металлов и сплавов / С.В. Коновалов и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73, № 8. – С. 64–66.
10. Зажигаев, Л.С. Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента / Л.С. Зажигаев, А.А. Кишьян, Ю.И. Романиков. – М.: Атомиздат, 1978. – 232 с.
11. Фрактография и атлас фрактограмм: справ. изд. / под ред. Дж. Феллоуза; пер. с англ. – М.: Металлургия, 1982. – 490 с.
12. Энгель, Л. Растровая электронная микроскопия. Разрушение: справочник / Л. Энгель, Г. Клингеле. – М.: Металлургия, 1986. – 232 с.

Поступила в редакцию 14 января 2009 г.

EFFECT OF ELECTRIC POTENTIAL ON THE CREEP FAILURE SURFACE OF ALUMINUM

The article studies the effect of electric potential on technically pure aluminum creep curves. The investigations of failure surface and microrelief of side surface near failure surface being formed in the aluminum creep process are carried out by methods of scanning electron microscopy. It is shown that +1 V potential application leads to some decrease of fracture viscosity on the creep process of technically pure aluminum and the possible reasons of such behavior are considered.

Keywords: creep, failure surface, potential.

Ivanov Yurii Fedorovich – Doctor of Science (Physics and Mathematics), Professor, Head of the group of material science in the laboratory of the plasma emissive electronics, Institute of High Current Electronics Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Tomsk-62.

Иванов Юрий Федорович – доктор физико-математических наук, профессор, руководитель группы материаловедения в лаборатории плазменной эмиссионной электроники, Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск-62.
e-mail: yufi@mail2000.ru

Kononov Sergey Valerievich – Candidate of Science (Physics and Mathematics), associate professor of the Physics department, Siberian State Industrial University, Novokuznetsk.

Коновалов Сергей Валерьевич – кандидат технических наук, доцент, кафедра физики, Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк.
e-mail: kononov@physics.sibsiu.ru

Gromov Victor Evgenievich – Doctor of Science (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Physics department, Siberian State Industrial University, Novokuznetsk.

Громов Виктор Евгеньевич – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики, Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк.
e-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

Stolboushkina Oksana Andreevna – postgraduate student of the Physics department, Siberian State Industrial University, Novokuznetsk.

Столбоушкина Оксана Андреевна – аспирант, кафедра физики, Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ РАДИАЦИОННОЙ КАРБОНИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

*А.М. Кувшинов, Л.А. Песин, М.В. Кузнецов, И.В. Грибов,
Н.А. Москвина, В.Л. Кузнецов, С.Е. Евсюков*

Проведены 4 серии экспериментов по карбонизации пленки поливинилиденфторида (ПВДФ) мягким рентгеновским излучением и бомбардировкой потоком вторичных электронов. На основе математических моделей, описанных в литературе, впервые предложена модель кинетики первой стадии процесса карбонизации, позволяющая отделить друг от друга влияние на ход процесса излучения и электронов. Определены параметры модели, при которых она показывает наилучшее согласие с экспериментальными данными.

Ключевые слова: ПВДФ, карбин, карбонизация, РФЭС.

Введение

Поливинилиденфторид $(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n$ обладает сочетанием ценных свойств: относительно высокая температура плавления, высокая механическая прочность, стойкость к воздействию умеренно агрессивных сред, хорошая биосовместимость. Одна из фаз ПВДФ обладает пьезоэлектрическими свойствами. Материал достаточно широко используется в качестве антикоррозионных покрытий как конструкционный в пищевой промышленности. Уникальное сочетание физико-химических свойств ПВДФ позволило данному материалу войти в так называемый «Список NASA», где представлены материалы, перспективные для использования в космосе.

Научный интерес к материалу обусловлен возможностью синтеза на его поверхности путем карбонизации различных форм углерода [1]. В литературе представлены данные о синтезе карбина – одномерной модификации углерода с *sp*-гибридизацией, а также различных структур с *sp*²-гибридизацией [1]. На основе ПВДФ получен термокатод с рекордно низкой работой выхода [2]. В настоящее время ведутся работы по созданию на основе частично и полностью карбонизованного ПВДФ функциональных наноматериалов, в частности – молекулярных магнетиков.

Радиационный метод карбонизации является одним из наиболее перспективных, поскольку позволяет регулировать режим процесса карбонизации за счет управления дозой и интенсивностью воздействия, а также осуществлять в реальном времени контроль химического состава и структуры продуктов при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [1, 3, 4, 5]. При разнообразных карбонизирующих радиационных воздействиях у ПВДФ не обнаружено удаления атомов углеродного остова из материала [6], что указывает на перспективность данного материала как основы для синтеза углеродных структур.

Выявление микроскопических механизмов процесса карбонизации и способов воздействия на них позволило бы достичь управляемого синтеза различных углеродных структур, в том числе наноразмерных, на поверхности ПВДФ. Ранее предложен ряд моделей процесса РК [4, 5, 7], однако некоторые их результаты противоречат друг другу, что приводит к необходимости проверки и обобщения этих результатов.

Эксперимент

Проведены три независимые серии экспериментов по карбонизации ПВДФ мягким рентгеновским излучением Al K_α и Mg K_α в сверхвысоковакуумных камерах двух фотоэлектронных спектрометров. При использовании того же рентгеновского излучения получены фотоэлектронные спектры образца в процессе карбонизации для различных диапазонов энергий связи. Для исследования использовалась пленка ПВДФ марки KYNAR (тип 720), предоставленная фирмой ATOFINA (Франция). Пленка имеет среднюю толщину 50 мкм и обладает частично кристаллической структурой. Перед помещением в высоковакуумную камеру пленка подвергалась механической очистке. Помимо специально проведенных измерений использовались данные, полученные

в работе [7] на аналогичном оборудовании. Данные об оборудовании и режимах проведения эксперимента приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры оборудования и режимов эксперимента			
Серия	1 [7]	2	3, 4
Спектрометр	ESCALAB Mk II		ИФМ-4
Излучение	Mg K _α ; немонохроматическое		Al K _α ; немонохроматическое
Ток и напряжение на рентгеновском источнике	12 кВ, 20 мА		12 кВ, 24 мА
Продолжительность облучения, мин	800	6000	4800
Энергия пропускания анализатора, эВ	20		70/320
Потенциал на образце	0 (образец заземлен)		Положительный

В обоих применявшихся спектрометрах используется немонохроматическое излучение, которое фильтруется алюминиевой фольгой, что приводит к испусканию потока вторичных электронов. Конструкция спектрометров такова, что в спектрометре ИФМ-4 (серии 3, 4) образец находится под положительным потенциалом, а в спектрометре ESCALAB Mk II – заземлен. В результате для спектрометра ИФМ-4 характерна бомбардировка образца притягивающимися к нему вторичными электронами с кинетической энергией от 0 до 1,5 кэВ. Хотя в спектрометре ESCALAB Mk II электронную бомбардировку также нельзя исключить, этот процесс должен быть значительно слабее, чем в спектрометре ИФМ-4, поскольку образец подвергается бомбардировке только теми электронами, которые случайно вылетели из фольги по направлению к нему. Электронная бомбардировка образца может быть дополнительным фактором, влияющим на ход процесса карбонизации.

Модели

Моделировалась зависимость содержания CF₂-групп от времени. Использовались три модели, полученные при модификации моделей, предложенных в [4, 5, 7]. При построении моделей сохранена основная гипотеза, что микроскопический механизм процесса радиационной карбонизации заключается в последовательном совместном отделении от полимерной цепи атомов Н и F с образованием галогензамещенной полиеновой структуры на первой стадии и полииновой структуры на второй стадии:



Суть первой модели заключалась в следующем. В уравнении распада CF₂-групп к изменяемым параметрам модели (коэффициент k , характеризующий вероятность ионизации CF₂-группы, и начальное содержание CF₂-групп N_0) добавлен также и порядок процесса n , характеризующий число вероятностных факторов в процессе. Кинетическое уравнение для содержания N_1 CF₂-групп в этом случае принимает вид

$$\frac{dN_1}{dt} = -kN_1^n.
 \tag{2}$$

Решение (2) при начальном условии

$$N_1(0) = N_{10} = \text{const}
 \tag{3}$$

и $n > 1$:

$$N_1(t) = n^{-1} \sqrt[n-1]{\frac{(n-1)N_{10}^{n-1}}{n-1 + kN_{10}^{n-1}t}}.
 \tag{4}$$

Подбор параметров n , k и N_{10} методом наименьших квадратов позволяет достичь хорошего соответствия формы модельной кривой данным эксперимента. Анализ выражения (3) при параметрах, ставящих его в соответствие данным эксперимента, приводит к следующим выводам.

1. Если значение n близко к целому, оно является оценкой порядка процесса РК, т.е. показывает количество вероятностных факторов, определяющих ход процесса. Смысл параметров k и N_0 соответствует начальным условиям.

2. Если значение n значительно отличается от целого, результаты моделирования указывают на отсутствие единого микроскопического механизма процесса РК и требуют разработки предположений об альтернативных механизмах.

Вторая модель предполагает распад CF_2 -групп вследствие двух альтернативных и идущих одновременно процессов рентгеновского облучения и бомбардировки вторичными электронами. Скорость первого процесса считается пропорциональной кубу содержания CF_2 -групп (так как подобная зависимость показывает хорошее соответствие эксперименту в работе [7]), а второго – содержанию CF_2 -групп. В зависимости от степени влияния каждого из этих процессов на ход карбонизации, временная зависимость числа CF_2 -групп может принимать форму от полученной в [4] до полученной в [7] и, в частности, – полученную в [5]. Уравнение распада имеет вид

$$\frac{dN_1}{dt} = -k_{11}N_1 - k_{13}N_1^3, \quad (5)$$

где k_{11} , k_{13} – постоянные коэффициенты, характеризующие вероятность распада CF_2 -группы вследствие бомбардировки вторичными электронами и рентгеновского облучения соответственно.

Решение (5) при начальных условиях (3):

$$N_1(t) = \sqrt{\frac{k_{11}N_{10}^2 \exp(-2k_{11}t)}{k_{11} + k_{13}N_{10}^2 - k_{13}N_{10}^2 \exp(-2k_{11}t)}}. \quad (6)$$

Третья модель отличается от второй тем, что для рентгеновского излучения берется два вероятностных фактора. Уравнение распада имеет вид

$$\frac{dN_1}{dt} = -k_{11}N_1 - k_{12}N_1^2, \quad (7),$$

где k_{11} , k_{12} – постоянные коэффициенты, характеризующие вероятность распада CF_2 -группы вследствие бомбардировки вторичными электронами и рентгеновского облучения соответственно.

Решение (7) при начальных условиях (3):

$$N_1(t) = \frac{k_{11}N_{10} \exp(-k_{11}t)}{k_{11} + k_{12}N_{10} [1 - \exp(-k_{11}t)]}. \quad (8)$$

Результаты и обсуждение

В каждой серии получена совокупность фотоэлектронных спектров образца при различной степени карбонизации в различных диапазонах энергий связи. Произведен компонентный анализ спектров C1s-электронов в соответствии с методикой, описанной в [7]. Данные компонентного анализа использованы для построения модельных зависимостей по методу наименьших квадратов в соответствии с уравнениями (4), (6) и (8). Оптимальные параметры этих зависимостей приведены в табл. 2. На рис. 2–5 приведены для сравнения экспериментальные зависимости и модельные зависимости, полученные при помощи уравнения (6).

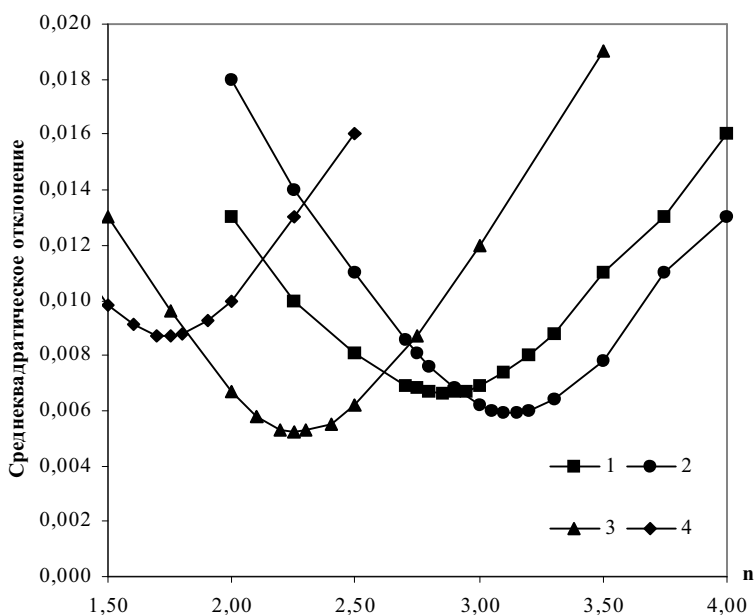


Рис. 1. Отклонение модельной кривой от данных эксперимента при варьировании параметра n

Таблица 2

Результаты моделирования распада CF ₂ -групп				
Серия	1	2	3	4
Уравнение (4)				
<i>n</i>	2,85	3,13	2,27	1,73
<i>N</i> ₁₀	0,435	0,372	0,408	0,416
<i>k</i>	0,113	0,203	1,29·10 ⁻²	1,29·10 ⁻³
Среднеквадратическое отклонение, ×10 ⁻³	6,6	5,9	5,2	8,9
Уравнение (6)				
<i>N</i> ₁₀	0,439	0,368	0,475	0,423
<i>k</i> ₁₁	6,5·10 ⁻⁵	<10 ⁻¹⁰	2,1·10 ⁻⁴	4,3·10 ⁻⁴
<i>k</i> ₁₃	3,9·10 ⁻²	3,6·10 ⁻²	2,1·10 ⁻²	6,9·10 ⁻³
Среднеквадратическое отклонение, ×10 ⁻³	6,8	6,2	6,7	9,7
Уравнение (8)				
<i>N</i> ₁₀	0,389	0,331	0,379	0,416
<i>k</i> ₁₁	<10 ⁻¹⁰	<10 ⁻¹⁰	<10 ⁻¹⁰	1,8·10 ⁻⁴
<i>k</i> ₁₂	3,5·10 ⁻³	2,2·10 ⁻³	1,8·10 ⁻³	1,2·10 ⁻³
Среднеквадратическое отклонение, ×10 ⁻³	13	18	6,7	8,9

Из табл. 2 видно, что существуют отклонения порядка процесса карбонизации *n* от целого, что приводит к выводу о возможности существования альтернативных механизмов с разными порядками. Предположение о карбонизирующем влиянии потока вторичных электронов подтверждается величинами отношений *k*₁₃/*k*₁₁ и небольшой величиной отклонения. В серии 2 более низкая начальная концентрация CF₂-групп может быть объяснена неполной очисткой поверхности от загрязнений, что сказывается также и на параметрах моделей. Тем не менее результаты, полученные в данной серии, подтверждают результаты,

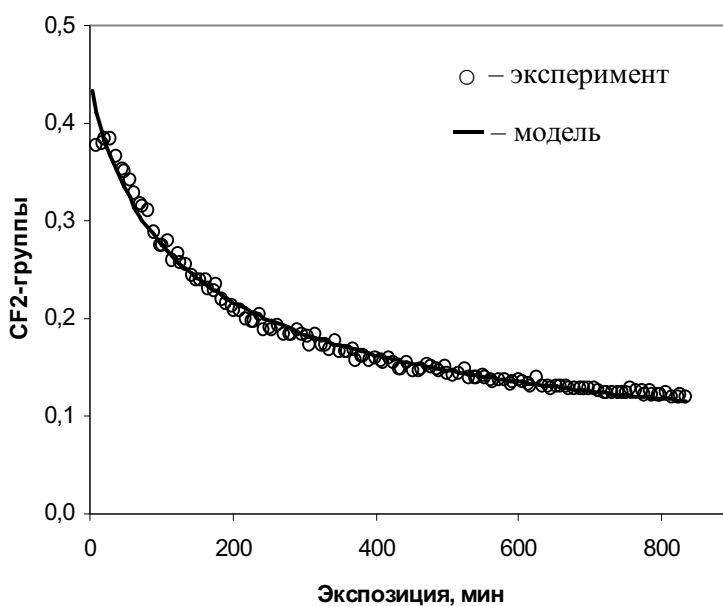


Рис. 2. Экспериментальные данные и модельная зависимость для серии 1

полученные в серии 1. Большое влияние рентгеновского облучения по сравнению с бомбардировкой вторичными электронами в серии 1 ($k_{13}/k_{11} = 600$) по сравнению с серией 3 ($k_{13}/k_{11} = 100$) согласуется с тем, что в первом случае образец заземлен, а во втором – находится под положительным потенциалом.

Модельная зависимость вида (8) согласуется с экспериментом существенно хуже, чем зависимость вида (6), и не позволяет выделить влияние потока электронов, объясняющее существенные различия в ходе процессов для серий 1–2 и 3–4. Кроме того, для всех серий величины N_{10} оказываются ниже, чем измеренные по первым полученным спектрам, что из общих соображений не может соответствовать действительности.

На рис. 2 приведен график величины среднеквадратического отклонения модельной зависимости от данных эксперимента в зависимости от параметра n , подтверждающий закономерность получения приведенных в табл. 2 параметров n , N_0 и k .

Ход модельных зависимостей вида, полученных в [5] и [7] отличается от экспериментальных данных, что подтверждает сделанное предположение о наличии двух механизмов карбонизации – карбонизации вследствие воздействия рентгеновского излучения (процесс третьего порядка) и вследствие электронной бомбардировки, что отражается кривыми вида (6). Отличающийся от целого параметр n у кривых вида (4) при этом служит индикатором отсутствия единого механизма.

Первый порядок процесса карбонизации при бомбардировке электронами должен быть обусловлен определенностью распада CF_2 -групп единственным фактором – наличием CF_2 -группы в области, где с ней может взаимодействовать пролетающий электрон. Поскольку других вероятностных факторов нет, можно предположить наличие альтернативного (1) механизма карбонизации, в котором из образца удаляется лишь фтор.

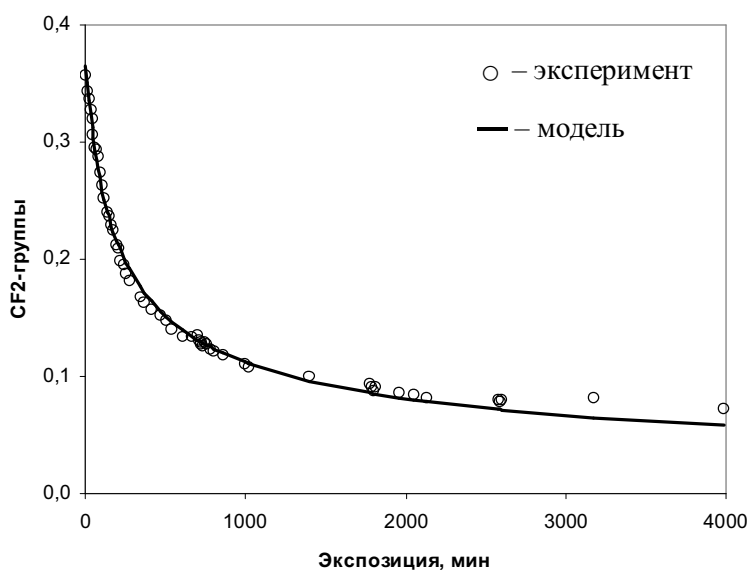


Рис. 3. Экспериментальные данные и модельная зависимость для серии 2

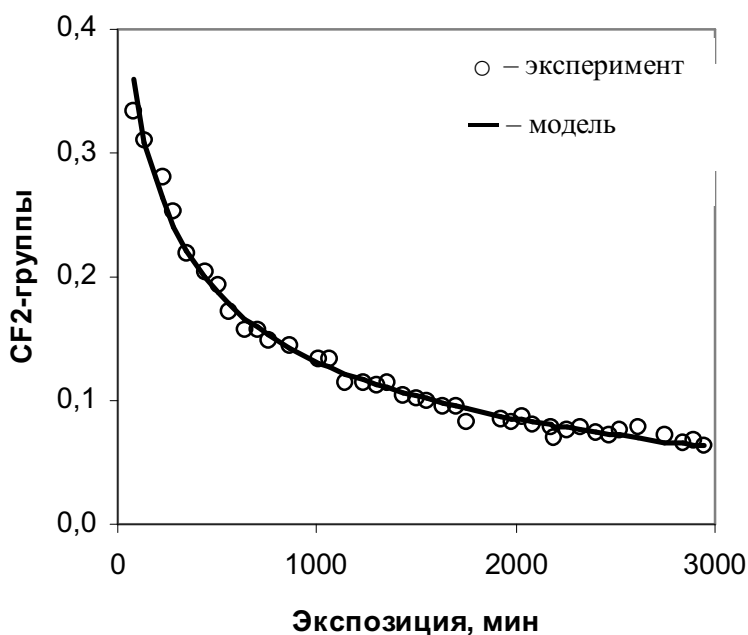


Рис. 4. Экспериментальные данные и модельная зависимость для серии 3

Заключение

Проведенные исследования показали принципиальную роль электронной бомбардировки в процессе радиационной карбонизации ПВДФ. В отличие от рентгеновского излучения, приводящего к дегидрофторированию образца, электронная бомбардировка, скорее всего, вызывает на первой стадии лишь его дефторирование. Определено число вероятностных факторов на первой стадии процесса карбонизации: три – для рентгеновского излучения и один – для электронной бомбардировки.

Вместе с тем, кинетика второй стадии процесса остается неисследованной. Также не ясна природа третьего вероятностного фактора для карбонизации рентгеновским излучением.

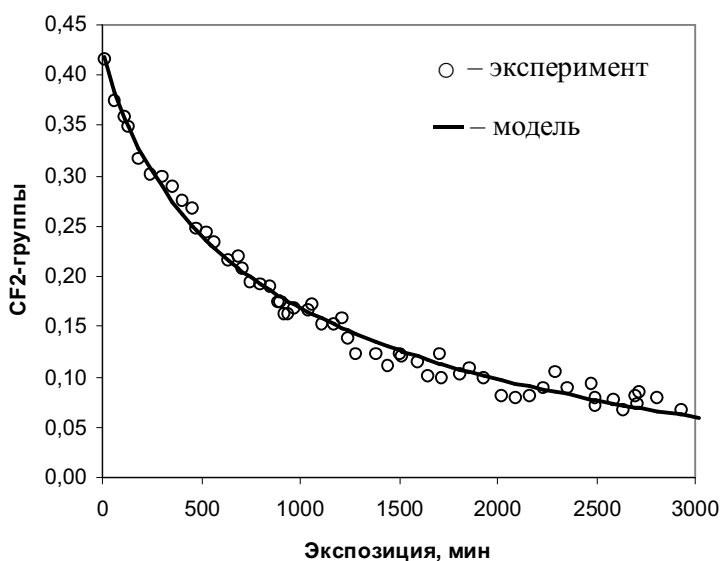


Рис. 5. Экспериментальные данные и модельная зависимость для серии 4

Литература

1. Carbyne and carbynoid structures / R.V. Heimann, S.E. Evsyukov, L. Kavan (eds.) – Dordrecht: Kluwer academic publishers, 1999. – 438 pp.
2. Эмиссионные характеристики волокон на основе линейно-цепочечного углерода./ Ю.Г. Коробова, В.Г. Бабаев, В.В. Хвостов, М.Б. Гусева // Вестник Московского университета. Серия 3. «Физика. Астрономия». – 2008. – № 1. – С. 33–39.
3. Le Moël, A. Modifications of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) under high energy heavy ion, x-ray and electron irradiation studied by x-ray photoelectron spectroscopy. / A. Le Moël, J.P. Duraud, E. Balanzat // Nuclear Instruments and Methods Physical Research – 1986. – V. 18, № 1. – P. 59–63.
4. Упрощенный способ измерения концентрации фтора на поверхности поливинилиденфторида и продуктов его частичной карбонизации / Л.А. Песин, И.В. Воинкова, С.Е. Евсюков и др. // Известия Челябинского научного центра. Серия «Общая и техническая физика». – 2004. – Вып. 4 (26). – С. 21–25.
5. Voinkova, I.V. A model of radiation-induced degradation of poly(vinylidene fluoride) surface during XPS measurements / I.V. Voinkova, N.N. Ginchitskii, I.V. Gribov *et al.* // Polymer Degradation and Stability. – 2005. – V. 89. – P. 471–477.
6. Morikawa, E. Photoemission study of direct photomicro machining in poly(vinylidene fluoride) / E. Morikawa, J. Choi, H.M. Manohara *et al.* // Journal of Applied Physics. – 2000. – V. 87, № 8. – P. 4010–4016.
7. Kuvshinov, A. Kinetics of radiation-induced carbonization of poly(vinylidene fluoride) film surface / A. Kuvshinov, L. Pesin, S. Chebotaryov *et al.* // Polymer Degradation and Stability. – 2008. – V. 93. – P. 1952–1955.

Поступила в редакцию 22 марта 2009 г.

**RESEARCH OF RADIATION CARBONISATION MECHANISMS
OF POLYVINYLIDENE FLUORIDE ON THE GROUND OF THE KINETIC PARAMETERS
ANALYSIS**

The authors carried out the sets of experiments on carbonization of the polyvinylidene fluoride films with the soft X-rays and flow of the secondary electrons bombarding. On the basis of the mathematical models written in literature, for the first time the authors offered the model of kinetics of the first stage of the carbonization process which allows separate the influence of the irradiation and electrons on the process. They specified the model parameters wherein it indicated the best fit with the experimental information.

Keywords: PVDF, carbene, carbonization, XPS.

Kuvshinov Alexey Mikhailovich – post-graduate student, General and Theoretical Physics department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Кувшинов Алексей Михайлович – аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: leshak84@rambler.ru

Pesin Leonid Abramovich – Doctor of 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

Kuznetsov Mikhail Vladimirovich – Doctor of Chemistry, main scientific associate, Quantum Chemistry and Spectroscopy Laboratory, Chemistry of Solids Institute of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences.

Кузнецов Михаил Владимирович – доктор химических наук, главный научный сотрудник, лаборатория квантовой химии и спектроскопии, Институт химии твердого тела УрО РАН.

e-mail: kuznetsov@ihim.uran.ru

Gribov Igor Vasilievich – Candidate of Science (Physics and Mathematics), senior staff scientist, Electric Phenomena Laboratory, Physics of Metals Institute of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences.

Грибов Игорь Васильевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, лаборатория электрических явлений, институт физики металлов УрО РАН.

e-mail: gri@imp.uran.ru

Moskvina Natalia Anatolievna – Candidate of Science (Physics and Mathematics), scientific associate, Electric Phenomena Laboratory, Physics of Metals Institute of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences.

Москвина Наталья Анатольевна – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, лаборатория электрических явлений, институт физики металлов УрО РАН.

e-mail: gri@imp.uran.ru

Kuznetsov Vadim Lvovich – Doctor of Engineering Science, Electric Phenomena Laboratory, Physics of Metals Institute of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences.

Кузнецов Вадим Львович – доктор технических наук, лаборатория электрических явлений, институт физики металлов УрО РАН.

e-mail: gri@imp.uran.ru

Evsyukov Sergey Evgenievich – Candidate of Science (Chemistry), Synthesis Laboratory, Evonik Technochemie GmbH, Dossenheim, Germany.

Евсюков Сергей Евгеньевич – кандидат химических наук, лаборатория синтеза, Evonik Technochemie GmbH, Dossenheim, Germany.

ВЯЗКОСТЬ ЖИДКОГО ЖЕЛЕЗА: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ С ПОТЕНЦИАЛОМ ПОГРУЖЕННОГО АТОМА

И.В. Мальцев, А.А. Мирзоев

Метод молекулярной динамики с соотношением Грина–Кубо применен для расчета вязкости жидкого железа в широком интервале температур вблизи температуры плавления. Показано существование особенностей в температурной зависимости вязкости. Сделан вывод о связи внутренней структуры модели и поведения вязкости.

Ключевые слова: молекулярная динамика, сдвиговая вязкость, метод погруженного атома, жидкое железо.

Введение

Железо – доминирующий компонент большинства используемых человечеством металлических конструкций. Механические свойства железа и его сплавов определяются предысторией расплава перед кристаллизацией и условиями кристаллизации [1]. Были обнаружены гистерезис свойств (вязкость, поверхностное натяжение, магнитная восприимчивость, плотность) при нагреве и охлаждении расплава, осцилляция этих свойств со временем. В настоящее время отсутствует общепринятое достоверное описание связи свойств расплава и его внутренней структуры. Экспериментальное исследование структуры и свойств расплавов на основе железа затруднено как в силу ряда технических причин, так и из-за чувствительности расплавов к концентрации компонентов. Молекулярно-динамическое (МД) моделирование [2] с использованием потенциалов погруженного атома [3] позволяет строить модели, соответствующие реальным системам, в частности, в работе [4] был разработан ЕАМ (*Embedded atom method*, метод погруженного атома) потенциал для жидкого железа, хорошо предсказывающий температуру плавления, плотность, энергию. В работах [5, 6] предложены различные версии потенциала для железа при больших давлениях и температурах и применены соответственно в [7] и [6] для расчета вязкости в условиях, близких к условиям в ядре Земли.

Данные о температурной зависимости вязкости железа вблизи температуры плавления отсутствуют в настоящее время. Представляется интересным восполнение этого пробела и соотношение молекулярно-динамических расчетов с экспериментальными данными. Наличие или отсутствие особенностей на функции вязкости может свидетельствовать за или против выбранного взаимодействия, представленного ЕАМ потенциалом. Кроме того, анализ и интерпретация результатов могут приблизить нас к пониманию внутренней структуры расплава железа.

В работе представлен расчет сдвиговой вязкости чистого железа с ЕАМ потенциалом [4]. Расчет проводился в рамках метода равновесной молекулярной динамики с использованием метода Грина–Кубо [8, 9].

Методика расчета

Кинетические коэффициенты, в частности коэффициент сдвиговой вязкости, могут быть определены в рамках теории линейного отклика методом Грина–Кубо [8, 9]. Коэффициент переноса выражается как интеграл от автокорреляционной функции соответствующей величины (1). Известно, что для вычисления коэффициента сдвиговой вязкости необходимо найти автокорреляционную функцию тензора давления:

$$\eta = \int_0^{\infty} \xi(t) dt, \quad (1)$$

где η – коэффициент сдвиговой вязкости, $\xi(t)$ – автокорреляционная функция тензора давления (2),

$$\xi(t) = \frac{V}{k_B T} \langle P_{\alpha\beta}(0) \cdot P_{\alpha\beta}(t) \rangle, \quad (2)$$

где V – объем системы, T – температура системы, $P_{\alpha\beta}(t)$ – недиагональная компонента тензора давления (3),

$$P_{\alpha\beta}(t) = \frac{1}{V} \left(\sum_{i=1}^N m_i v_{i\alpha}(t) v_{i\beta}(t) + \sum_{i<j}^N r_{ij\alpha}(t) F_{ij\beta}(t) \right), \quad (3)$$

где N – число частиц, m_i – масса i -й частицы, $v_{i\alpha}(t)$ – α -я компонента скорости i -й частицы, $r_{ij\alpha}(t)$ – α -я компонента расстояния между частицами i, j , $F_{ij\beta}(t)$ – сила, действующая между частицами i, j .

В формуле (2) проводится усреднение по ансамблю. Для получения качественного усреднения необходимо проводить расчет для большого количества ($> 10\,000$) различных исходных конфигураций. Подготовка и расчет такого набора независимых конфигураций занимает существенное вычислительное время, поэтому для оптимизации временных затрат была выбрана следующая схема. Проводится расчет одной исходной конфигурации с количеством шагов интегрирования, равным $10\,000\,000$ (шаг интегрирования уравнений движения – $0,001$ пс). Далее из всей полученной траектории через каждые 100 шагов выбираются субтраектории длиной $1\,000\,000$ шагов (рис. 1). Каждая из них считается независимой и участвует в построении автокорреляционной функции. Таким образом, получаем $90\,000$ траекторий для получения среднего по ансамблю. Для улучшения качества автокорреляционной функции выполнялся расчет от 40 до 160 исходных конфигураций.

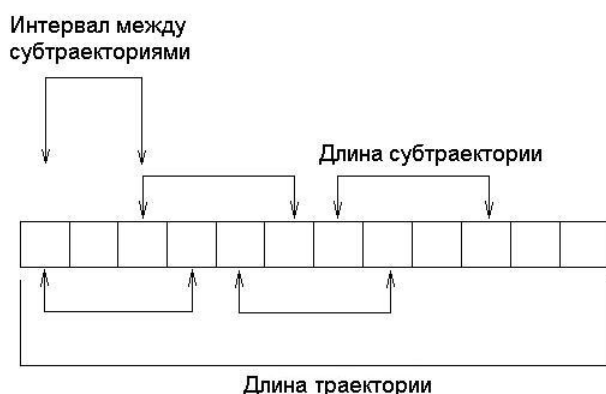


Рис. 1. Схема построения автокорреляционной функции

нее давление было близко к нулю. К кубической ячейке с 2000 атомов железа, взаимодействующих посредством EAM потенциала [4], были приложены периодические граничные условия. Исходные конфигурации были получены двумя способами.

Первый способ

1. Построение одной конфигурации из 250 частиц для твердой фазы.
2. Нагревание до 2500 К полученной конфигурации.
3. Постепенное охлаждение с запоминанием конфигураций при требуемых для исследования температурах.
4. Репликация конфигураций в каждом направлении дважды ($2 \times 2 \times 2$); таким образом, получаем по одной конфигурации из 2000 частиц для заданной температуры.
5. Для каждой температуры многократно пересоздаем скорости (из нормального распределения) и проводим уравнивание; таким образом, получаем требуемое количество конфигураций для каждой температуры.

Второй способ

1. Построение требуемого количества конфигураций из 2000 частиц для твердой фазы.
2. Нагревание до 2200 К каждой конфигурации.
3. Постепенное охлаждение с запоминанием конфигураций при требуемых для исследования температурах.

Результаты моделирования

Молекулярно-динамический расчет проводился для температур из интервала 1650 – 2100 К. Температура плавления чистого железа составляет около 1812 К, следовательно, интервал 1650 – 1812 К соответствует переохлажденной жидкости. Для верификации расчета была получена плотность жидкого железа в МД модели. Результат с известными экспериментальными данными изображен на рис. 2. При температурах, выше точки плавления, МД значения плотности пре-

имущественно лежат в пределах области разброса экспериментальных данных [10, с. 144]. Виден

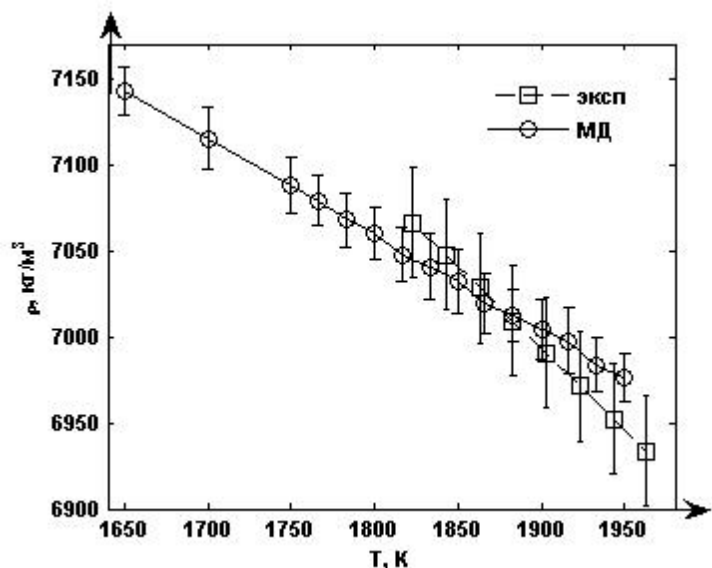


Рис. 2. Температурная зависимость плотности жидкого железа: квадратные маркеры – эксперимент [10], круглые – МД расчет

различный наклон функций плотности. Хорошее совпадение численных значений плотности свидетельствует о пригодности выбранного потенциала [4] и отсутствии ошибок в МД расчете.

Коэффициент сдвиговой вязкости (рис. 3) рассчитан для двух наборов конфигураций, как описано в методике расчета. Как для первого набора, так и для второго есть области плавного и скачкообразного изменения вязкости. Интервал температур от 1766 до 1816 К соответствует переохлажденной жидкости. Значения вязкости здесь изменяются немонотонно, причем очень высок разброс значений. Это сигнализирует о возможной нестабильности внутренней структуры расплава в

этой области. Значения вязкости для первого набора получены с большим усреднением (160 конфигураций), тем не менее провал на функции вязкости остается хорошо заметным. Ниже температуры 1750 К вязкость изменяется плавно, что скорее всего указывает на плавное изменение параметров структуры. Выше температуры плавления в каждом из наборов конфигураций наблюдается участок (1833–1883 К – набор 1, 1816–1850 К – набор 2) с плавным изменением вязкости. Далее (до 1950 К) в каждой из зависимостей наблюдаются скачкообразные изменения вязкости, а также почти горизонтальные участки. Это сигнализирует об интенсивном изменении

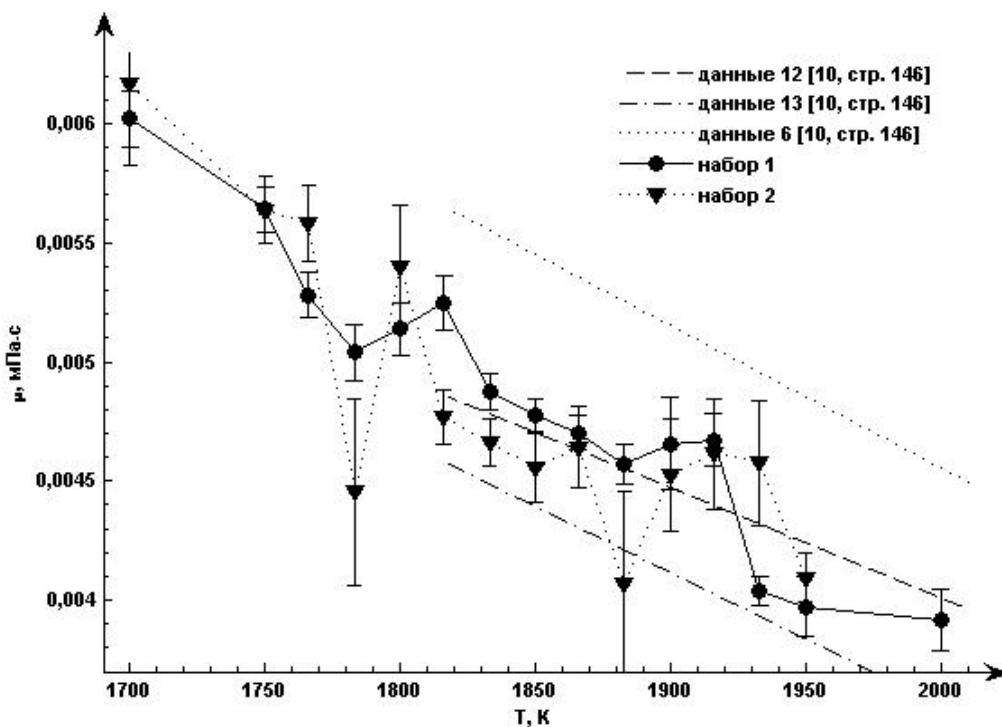


Рис. 3. Температурная зависимость вязкости: круглые маркеры – набор конфигураций 1; треугольные – набор 2; линии без маркеров – экспериментальные данные (см. легенду)

структуры в этом интервале температур, что отмечалось во множестве экспериментальных работ [1]. Одинаковое поведение вязкости в этом интервале для рассмотренных наборов указывает на

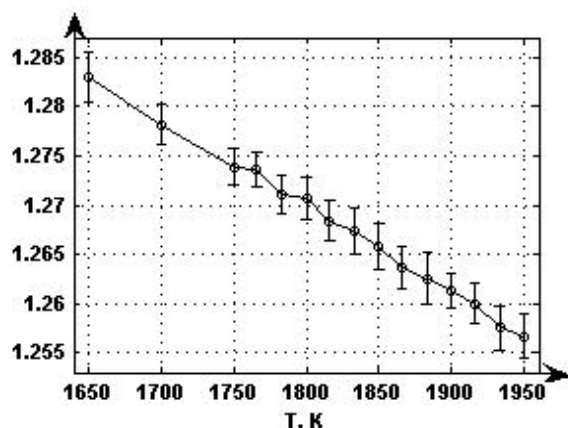


Рис. 4. Высота второго пика парной корреляционной функции

существование определенной структуры, обуславливающей обнаруженный характер температурной зависимости. Простое косвенное подтверждение изменения структуры можно найти в изменении высоты второго пика парной корреляционной функции с температурой (рис. 4). В указанных выше интервалах наблюдается немонотонное или резкое изменение высоты пика в сторону увеличения, что говорит о существовании упорядочения внутренней структуры. Это также подтверждает связь внутренней структуры и поведения вязкости.

Основное различие исследованных наборов конфигураций заключается в смещении интервалов с особенностями. Такое различие объясняется отличающимися условиями формирования

исходных моделей, однако явная связь между условиями образования конфигураций и видом вязкости пока остается неясной. Также на рис. 3 показаны некоторые экспериментальные результаты. Полученные значения вязкости лежат между экспериментальными кривыми, что свидетельствует о пригодности используемого потенциала [4] для расчета вязкости жидкого железа вблизи точки плавления.

Выводы

В этой работе применен метод молекулярной динамики с соотношением Грина–Кубо для изучения температурной зависимости вязкости жидкого железа. Для построения модели был использован потенциал погруженного атома, разработанный Менделевым и др. [4]. Показано, что этот потенциал корректно воспроизводит как плотность, так и вязкость жидкого железа. Обнаружены особенности зависимости вязкости от температуры: скачкообразные изменения и области медленного изменения вязкости (горизонтальные участки). Наиболее вероятной причиной этих особенностей предполагается наличие упорядочения в структуре и переход от одного упорядочения к другому. Более строгое обоснование этого предположения должно быть связано с исследованием структуры моделей и соотношением её с характером изменения вязкости.

Работа поддержана грантом РФФИ № 09-03-00584.

Литература

1. Свойства металлических расплавов: сб. научн. тр.: в 2 ч. / В.С. Цепелев, В.В. Конашков, Б.А. Баум и др. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2008. – Ч. 1.– 358 с.
2. Allen, M.P. Computer Simulation of Liquids / M.P. Allen, D.J. Tildesley. – Oxford Univ. Press.: Oxford, 1987. – 385 с.
3. Daw, M.S. Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals / M.S. Daw, M.I. Baskes // Phys.Rev.Lett. – 1983. – V. 50. – P. 1285–1288.
4. Mendeleev, M.I. / M.I. Mendeleev, S. Han, D.J. Srolovitz et al.// Phil.Mag.A. – 2003. – V. 83. – P. 3977.
5. Koci, L. / L. Koci, A.V. Belonoshko, R. Ahuja // Phys.Rev.B. – 2006. – P. 224113.
6. Белашенко, Д.К. Применение модели погруженного атома к жидким металлам. Жидкое железо / Д.К. Белашенко // Журнал физической химии. – 2006. – V. 80. – P. 1–11.
7. Desgranges, C. Viscosity of liquid iron under high pressure and high temperature: Equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics simulation studies / C. Desgranges, J. Delhommelle //Phys.Rev.B. – 2007. – V. 76. – P. 172102.
8. Green, M.S. Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids / M.S. Green // J. Chem. Phys. – 1954. – V. 22. – P. 398–413.

9. Kubo, R. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems /R. Kubo // J. Phys. Soc. Jpn. – 1957. – V. 12. – P. 570–586.

10. Еланский Г.Н. Структура и свойства металлических расплавов / Г.Н. Еланский, Д.Г. Еланский. – М.: МГВМИ, 2006. – 228 с.

Поступила в редакцию 5 июня 2009 г.

LIQUID IRON VISCOSITY: MOLECULAR-DYNAMICS SIMULATION WITH AN EMBEDDED-ATOM POTENTIAL

The shear viscosity of liquid iron was calculated through equilibrium (Green–Kubo) molecular-dynamics simulation in a wide range of temperatures near the melting point. It was found that there are specific features in the temperature dependence of the shear viscosity. It was pointed out that there is a structure-viscosity relationship.

Keywords: molecular dynamics, shear viscosity, embedded-atom method, liquid iron.

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

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, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

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

ЛАЗЕРНАЯ ГЕНЕРАЦИЯ ВОЛН ЛЭМБА В ФЕРРОМАГНИТНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАСТИНЕ*

Ю.В. Петров, С.Ю. Гуревич

Экспериментально исследован процесс лазерной генерации импульсов волн Лэмба в ферромагнетике за счет испарительного механизма. Полученные результаты могут быть рекомендованы при разработке методов и средств контроля тонкостенных металлических изделий.

Ключевые слова: ферромагнетик, лазерное возбуждение, волны Лэмба.

Введение

Генерация ультразвуковых волн в металлах с помощью лазерных импульсов наносекундной длительности имеет ряд существенных преимуществ перед традиционными способами. Во-первых, отпадает необходимость в пьезопреобразователях и контактных средах, так как источником ультразвука в этом случае является освещаемая поверхность самого изделия. Размеры и форма такого термоакустического источника могут легко регулироваться с помощью линз, а сам лазер может быть удален от объекта исследования на достаточно большое расстояние. Во-вторых, длительность акустических импульсов, которые генерируются лучом лазера в металле, измеряется десятками долями микросекунд, то есть спектр частот возбуждаемых колебаний значительно шире, чем в случае возбуждения ультразвука с помощью резонансных ПП. Это обстоятельство дает возможность увеличить объём информации о физико-механических свойствах исследуемого объекта, его микроструктуре, форме, природе выявляемых в нем дефектов, уменьшить «мертвую» зону и т.п.

Перечисленные достоинства лазерной генерации в полной мере относятся и к случаю возбуждения ультразвуковых волн в тонкостенных металлических изделиях (волн Лэмба). Однако для внедрения предлагаемого способа в практику ультразвукового контроля таких изделий, необходимо знать структуру возбуждаемого акустического поля в тонких металлических пластинах, зависимости основных характеристик волн Лэмба (тип, частота, амплитуда, скорость и т.д.) от геометрических и энергетических параметров лазерного излучения.

Эксперимент

Для экспериментальных исследований была собрана опытная установка, схема которой показана на рис. 1. Импульсный YAG: Nd³⁺-лазер ЛТИ-403, работающий в режиме активной модуляции добротности, излучает световые импульсы длительностью 30 нс с частотой следования 12,5 Гц. Длина волны лазерного излучения составляет 1,06 мкм, максимальная энергия импульса 400 мДж. Мощность лазерного излучения контролируется прибором ИМО-2Н. Для изменения направления распространения лазерного луча служит поворотное полупрозрачное зеркало, диаметр лазерного пятна может регулироваться с помощью оптической линзы в пределах 0,5–5,0 мм. Лазерный луч, сфокусированный оптической линзой до диаметра 0,7 мм, направляется на поверхность металлической ферромагнитной пластины. Средняя поверхностная плотность тепловой мощности лазерного излучения устанавливалась равной 180 МВт/см², что соответствует испарительному механизму лазерной генерации ультразвука. Выбранные значения диаметра светового пятна и интенсивности лазерного излучения обеспечивали при минимальных размерах зоны генерации достаточную для проведения исследований амплитуду импульсов ультразвуковых волн Лэмба.

Под действием излучения металл в зоне лазерного пятна нагревается и становится источником сдвиговых и нормальных упругих возмущений [1, 2]. В металлической пластине возмущения

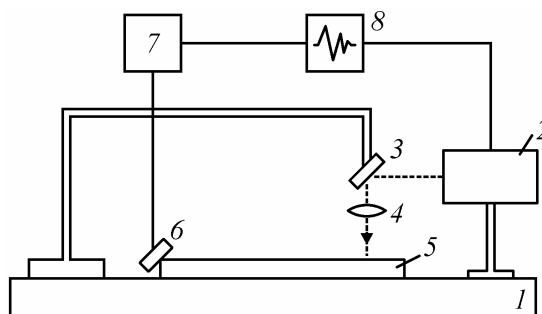


Рис. 1. Схема установки: 1 – оптическая скамья, 2 – лазер, 3 – полупрозрачное зеркало, 4 – линза, 5 – пластина, 6 – пьезоискатель, 7 – усилитель, 8 – осциллограф

* Работа выполнена при поддержке РФФИ-Урал (грант № 07-02-96004).

распространяются в виде симметричных (S_0, S_1, S_2 , и т.д.) и антисимметричных (A_0, A_1, A_2 , и т.д.) ультразвуковых волн Лэмба [3]. Фазовые и групповые скорости распространения волн разные и зависят от упругих постоянных материала пластины, её толщины h и частоты ν колебаний.

Для регистрации ультразвуковых волн Лэмба существует несколько методов [3]. В данной работе прием возбуждаемых волн осуществлялся прямым пьезоискателем, опирающимся своей рабочей поверхностью на ребро прямоугольного торца ферромагнитной пластинки. Причем для достижения наилучшего приема рабочая плоскость пьезоискателя устанавливается под углом 45° к граням пластинки. Следует заметить, что выбранный метод легко реализуется на практике, обладает наглядностью – регистрируется вся совокупность импульсов волн Лэмба, возбуждаемых в пластине, обеспечивается достаточная точность проводимых измерений.

От места возбуждения волны, распространяясь в пластине, достигают приемника, преобразуются в электрические колебания и через усилитель поступают на вход осциллографа. Поскольку групповые скорости волн разные, то на экране осциллографа каждой моде симметричной и антисимметричной волны Лэмба соответствует отдельный импульс. Количество этих импульсов, их степень разрешения друг от друга во времени и амплитуда будут определяться пройденным волнами расстоянием от места возбуждения до места приёма, их энергией и затуханием в материале пластины.

Для определения групповой скорости волн Лэмба по масштабной сетке экрана осциллографа проводились измерения времени распространения волн при различных расстояниях между лазерным пятном и приемником. Перемещение пятна контролировалось по миллиметровой шкале оптической скамьи. Для волн Лэмба одного типа и конкретной моды экспериментальные точки должны с точностью до погрешности измерения располагаться на одной линии. Средняя групповая скорость рассчитывалась как величина обратная угловому коэффициенту полученного графика.

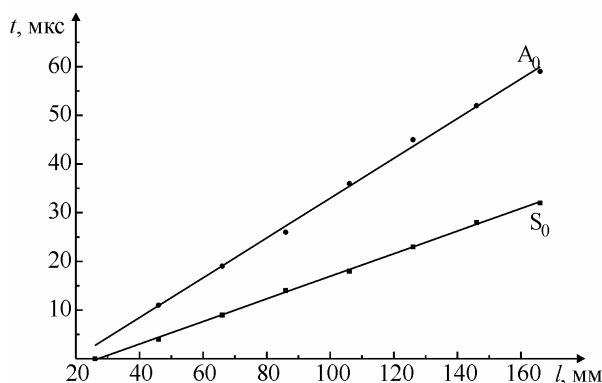


Рис. 2

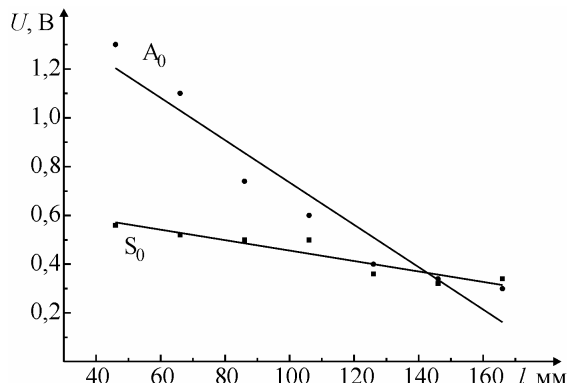


Рис. 3

Объектами исследования были шлифованные прямоугольные ферромагнитные пластины размерами 270×60 мм и толщинами h : 0,60; 1,25; 2,00; 2,70 мм. Приемниками волн Лэмба являлись штатные прямые пьезоискатели с резонансными частотами 0,60; 1,25; 2,50; 5,00; 10,00 МГц.

В качестве примера на рис. 2 представлен график упомянутой выше зависимости для металлической пластинки толщиной $h = 0,60$ мм и частоты пьезоискателя $\nu = 0,60$ МГц. Видно, что в пластинке распространяются две волны Лэмба с разными скоростями. На рис. 3 для этого же случая приведен график зависимости амплитуд электрических импульсов, пропорциональных упругим, от расстояния между лазерным пятном и приемником.

Для определения типа и номера возбуждаемых ультразвуковых волн Лэмба экспериментальные значения скоростей наносились на дисперсионные кривые низших номеров волн Лэмба (рис. 4). Эти кривые для исследуемых ферромагнитных пластин были рассчитаны авторами в работе [4].

Выводы

1. Предложен и реализован метод приема ультразвуковых волн Лэмба, отличающийся тем, что позволяет наблюдать на экране осциллографа одновременно всю совокупность импульсов волн Лэмба, возбуждаемых в пластине.

2. В режиме испарительного механизма лазерной генерации ультразвука возникают, в основном, нулевые симметричные S_0 , антисимметричные A_0 волны Лэмба и волны поверхностные.

3. Из анализа значений полученных скоростей следует, что источниками S_0 -волн в пластине являются нормальные, а A_0 -волн и поверхностных – поперечные составляющие упругих возмущений от нагретого объема металла. Изменяя с помощью размеров лазерного пятна амплитуду этих составляющих, в пластине можно возбуждать преимущественно симметричные или антисимметричные волны Лэмба.

4. Диапазон возбуждаемых ультразвуковых колебаний в пластинах достаточной амплитуды ограничивается частотами от 0,6 до 4 МГц. При увеличении частоты до 10 МГц наблюдается их сильное затухание. Зависимость амплитуды волн Лэмба от параметра $h\nu$ является неоднозначной.

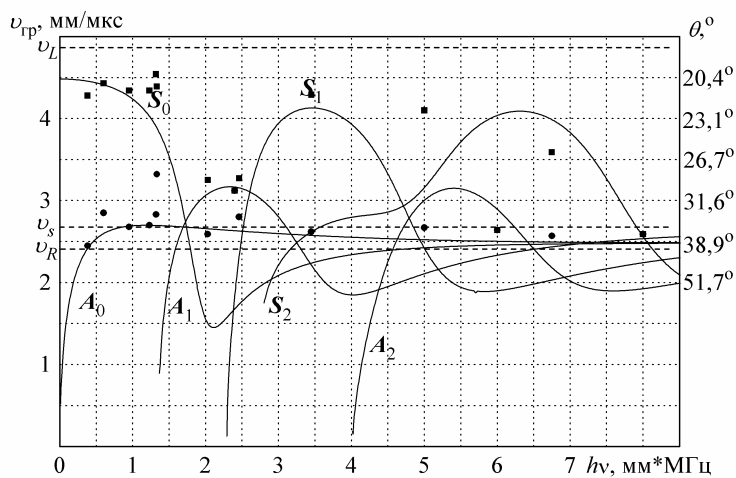


Рис. 4

Литература

1. Петров, Ю.В. Экспериментальные исследования поперечных волн, возбуждаемых в металле лазерным импульсом / Ю.В. Петров, А.В. Шушарин // Дефектоскопия. – 2000. – № 9. – С. 87–94.
2. Петров, Ю.В. Экспериментальные исследования продольных волн, возбуждаемых в металле лазерным импульсом / Ю.В. Петров, А.В. Шушарин // Дефектоскопия. – 2000. – № 12. – С. 80–86.
3. Викторов, И.А. Физические основы применения ультразвуковых волн Релея и Лэмба в технике / И.А. Викторов. – М.: Наука, 1966. – 168 с.
4. Гуревич, С.Ю. Экспериментальные исследования лазерной генерации нормальных акустических волн в ферромагнитных металлах при температуре Кюри / С.Ю. Гуревич, Ю.В. Петров, А.А. Шульгинов, Е.В. Голубев // Дефектоскопия. – 2007. – № 2. – С. 9–15.

Поступила в редакцию 22 июня 2009 г.

LASER GENERATION OF LAMB WAVES IN A FERROMAGNETIC METAL PLATE

The process of laser generation of Lamb waves in a ferromagnet at the expense of flash effect was studied experimentally. The obtained results can be recommended for use in the development of methods and equipment for testing thin-walled metal articles.

Keywords: ferromagnet, laser generation, ultrasonic Lamb waves.

Petrov Yuriy Vladimirovich – Cand. Sc. (Engineering), Associate Professor, General and Experimental Physics Department, South Ural State University.

Петров Юрий Владимирович – кандидат технических наук, доцент, кафедры «Общая и экспериментальная физика», Южно-Уральский государственный университет.

Gurevich Sergei Yurevich – Doctor of engineering science, professor, General and Experimental Physics Department, South Ural State University.

Гуревич Сергей Юрьевич – доктор технических наук, профессор, кафедры «Общая и экспериментальная физика», Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: sergur@susu.ac.ru

ИЗМЕРЕНИЕ РАДИУСОВ КРИВИЗНЫ ЛЕЖАЩИХ КАПЕЛЬ ВОДЫ В ПРОЦЕССЕ ИХ ИСПАРЕНИЯ МЕТОДОМ ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ

Г.П. Пызин, В.Л. Ушаков, В.Г. Речкалов

С помощью предложенного авторами ранее интерферометрического метода определены временные зависимости радиусов кривизны лежащих капель в их вершине в условиях открытого испарения. Рассмотрено влияние подложки на поведение регистрируемых параметров. Показано, что оно различно для гладкой и грубой подложек, различающихся способностью удерживать линию контакта трех фаз неподвижной.

Ключевые слова: капиллярные свойства, форма капли, радиус кривизны, интерферометрия.

Введение

Макроскопические свойства межфазных границ (поверхностное и межфазное натяжения, контактные углы) являются однозначными функциями термодинамических параметров, если сосуществующие фазы находятся в состоянии термодинамического равновесия. На опыте такое состояние не всегда легко достижимо, в особенности для равновесий с участием твердых фаз, где кинетические процессы заторможены медленной диффузией, или в условиях высоких температур, когда велика реакционная способность изучаемых фаз в отношении их окружения и велики градиенты температуры между измерительной ячейкой и соседствующими элементами конструкции установки. Полученные в таких условиях опытные данные относятся к «квазиравновесным» системам, степень близости которых к состоянию истинного равновесия оценить затруднительно. С другой стороны, изучение кинетических процессов, ведущих к этому состоянию, является задачей не менее важной в практическом отношении и значительно более трудной с фундаментальной и теоретической точек зрения.

Важным примером подобных неравновесных систем являются испаряющиеся капли жидкости, удерживаемые твердой поверхностью. Здесь процессы переноса тепла и массы на границе жидкость – газ индуцируют таковые и в объеме капли, нарушая ее состояние термодинамического равновесия, даже если оно и существовало к началу опытов. Потеря массы каплей приводит к изменению ее формы, в том числе и по динамическим причинам: вследствие конвективных потоков жидкости в объеме капли и появления дополнительных сил на ее поверхности, связанных, например, с возникновением потока импульса испаряющихся молекул. Насколько быстро изменяется форма капли, зависит от условий испарения: разницы давлений пара у поверхности капли и вдали от нее, геометрии пространства, куда происходит испарение и т.п. [1]. В работе [2] нами был предложен способ наблюдения за формой капли, отличающийся высокой пространственной чувствительностью и безинерционностью. В настоящем сообщении описывается первый опыт его применения для изучения процессов испарения капель воды.

Эксперимент

Лежащая капля жидкости является оптическим объектом с фазовой отражающей поверхностью. Это использовано в работе [2], где на основе классической интерферометрии и геометрической оптики предложены методы измерения радиуса кривизны R капли в ее вершине. Согласно [2] величина R определяется из соотношения

$$R = \frac{2[S_2 f - (H - h)(S_2 - f)]}{(S_2 - f)}, \quad (1)$$

где все обозначения имеют тот же смысл, что и в [2]: S_2 и H – соответственно расстояния от главной плоскости объектива до «перетяжки» и подложки, где лежит капля, h – высота капли, f – фокусное расстояние объектива. Напомним, что величина S_2 может быть измерена либо непосредственно, либо определена по картине интерференции, как это описано в [1]. Параметры H и f во всех экспериментах составляли 361 и 300 мм, как и в опытах [2]. В случае капли, форма

которой по каким-либо причинам изменяется в ходе эксперимента, величины S_2 и h являются функциями времени и должны определяться одновременно. Высота капли определялась по ее цифровому изображению на виде «сбоку». Продолжительность экспериментов составляла 60–100 мин, с регистрацией параметров $h(t)$ и $S_2(t)$ через равные промежутки времени. Во всех экспериментах измерения начинались по истечении 5–7 мин после помещения капли на подложку. Температура окружающей среды составляла 20 °С, относительная влажность воздуха 50 %. Наблюдалось «свободное» испарение капли, когда массоперенос был ограничен только объемом лаборатории. Для экспериментов использовалась дистиллированная вода. Изучались капли с массой 0,3–0,4 г, специальных усилий для обеспечения более узкого распределения капель по размерам не предпринималось, поэтому регистрируемые зависимости $h(t)$ и $S_2(t)$ изменялись от опыта к опыту в количественном отношении.

Формоизменение во времени поверхности капли существенно зависит от свойств подложки, на которой она лежит. Так, если подложка имеет «идеально» гладкую поверхность, то испарение капли будет сопровождаться уменьшением пятна контакта, а краевой угол будет определяться межфазными натяжениями соприкасающихся жидкой, твердой и газообразной фаз. Подобным образом, как выяснилось в предварительных экспериментах, ведет себя капля на гладкой фторопластовой подложке. В другом предельном случае – грубой поверхности – линия контакта трех фаз может удерживаться неподвижной достаточно долго, «зацепившись» за дефекты поверхности геометрической или химической природы. Такое явление – пиннинг краев капли – наблюдалось для воды на пленке ПВХ. Ниже приводятся опытные данные по изменению параметров формы капли для двух упомянутых типов поведения пятна смачивания.

Рассмотрим вначале испарение капель на гладкой поверхности. На рис. 1 показаны типичные для этой серии экспериментов зависимости от времени наблюдаемых параметров $S_2(t)$ и $h(t)$, а также определенного с их помощью радиуса кривизны капли в вершине $R(t)$.

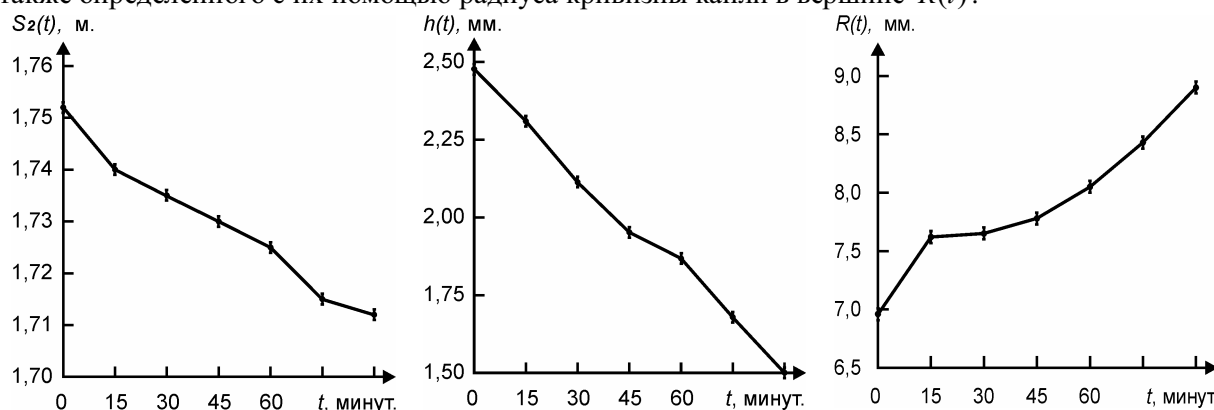


Рис. 1. Зависимости от времени параметров S_2 , h и R для капли, испаряющейся с гладкой подложки

На исследованном интервале времени длиной $\tau = 90$ мин высота капли h монотонно и практически линейно уменьшается вследствие испарения, имея вариацию $\delta_h \equiv h(0) - h(\tau) \approx 1$ мм, относительную вариацию $\varepsilon_h \equiv \delta_h / h(0) \approx 0,4$ и среднюю скорость $v_h \approx 1,1 \cdot 10^{-2}$ мм/мин. Также монотонно и примерно линейно уменьшается и расстояние S_2 , имея соответственно $\delta_S \approx 40$ мм, $\varepsilon_S = 2,3 \cdot 10^{-2}$ и $v_S = 44 \cdot 10^{-2}$ мм/мин. Поскольку интервал изменения регистрируемого параметра $\delta_S \approx 40$ мм «макроскопически» велик, измерения S_2 можно выполнить с необходимой точностью. Кроме того, «коэффициент усиления» метода по отношению к изменениям геометрии капли, определенный как отношение вариации регистрируемого параметра (S_2) к вариации параметра формы (h), составляет $m = \delta_S / \delta_h \approx 40$, что позволяет надеяться на регистрацию малых изменений в форме капли. Радиус кривизны капли в вершине $R(t)$ монотонно возрастает, так что $\delta_R \approx 2$ мм, $\varepsilon_R \approx 0,3$ и $v_R \approx 2 \cdot 10^{-2}$ мм/мин. Однако это возрастание мало похоже на линейное, ввиду присутствия излома при $t \approx 15$ мин и скорее «параболического» поведения на больших

временах. Авторы пока не берутся однозначно интерпретировать эти особенности в поведении $R(t)$, не сделав соответствующих расчетов и дополнительных экспериментов.

На рис. 2 показаны зависимости $S_2(t)$, $h(t)$ и $R(t)$ в типичном эксперименте с каплей, лежащей на грубой поверхности. Соответствующие этим зависимостям интегральные характеристики δ , ε и ν приблизительно совпадают с таковыми, приведенными выше для капли на гладкой поверхности. Однако, характер изменения рассматриваемых параметров теперь явно кусочно-линейный: две линейные зависимости при малых и больших t непрерывно согласуются друг с другом при $t = 30$ мин. Возможно, в этот момент времени происходит срыв линии контакта трех фаз и ее закрепление на подложке в новом положении. Как бы то ни было, сравнение данных для $R(t)$ на рис. 1 и 2 указывает на то, что свойства подложки существенны для динамики изучаемого параметра.

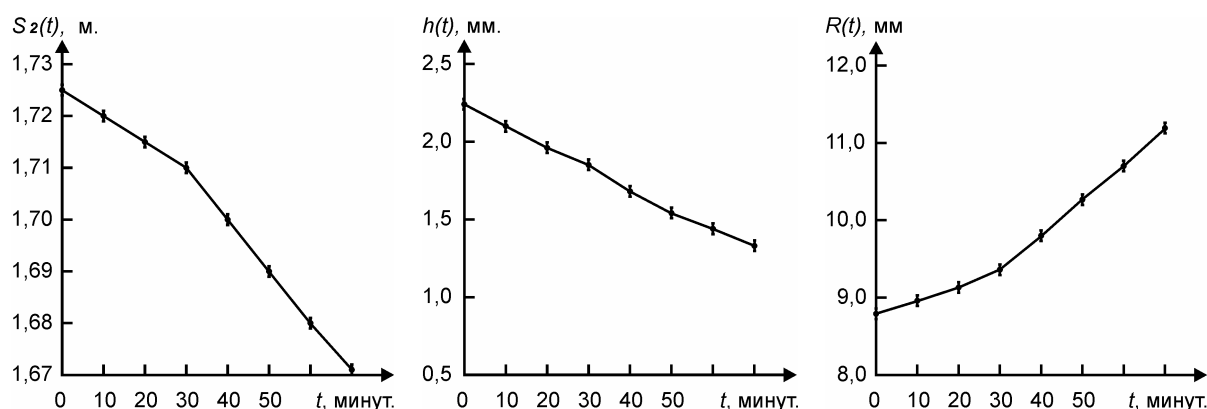


Рис. 2. Зависимости от времени параметров S_2 , h и R для капли, испаряющейся с грубой подложки

Заключение

Таким образом, предложенные в работе [2] методы измерения параметров формы лежащей капли оказались вполне пригодными и для наблюдения неравновесных динамических процессов, ведущих к изменению ее геометрии, таких как процессы испарения. Показано, что характер изменения радиуса кривизны в вершине при испарении лежащей капли зависит от способности подложки удерживать линию контакта трех фаз неподвижной.

Литература

1. Фукс, Н.А. Испарение и рост капель в газообразной среде / Н.А. Фукс. – М.: Издательство АН СССР, 1958. – 91 с.
2. Определение радиуса кривизны в вершине лежащей капли по наблюдениям картин интерференции / Г.П. Пызин, В.Л. Ушаков, В.Г. Речкалов, В.П. Бескачко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2009. – Вып. 1. – № 22(155). – С. 91–96.

Поступила в редакцию 8 июня 2009 г.

THE DETERMINATION OF THE RADIUS OF CURVATURE OF WATER SESSILE DROPS IN THE PROCESS OF THE FREE EVAPORATION BY THE INTERFEROMETRIC METHOD

The time dependences of the radius of curvature in the vertice of the sessile drops are determined in conditions of the free evaporation with the aid of the earlier suggested interferometric method. The substrate's influence on the behavior of the registered parameters is studied. It is shown, that this influence differs in the cases of even and coarse substrate specified by the ability to hold the three phase contact line in place.

Keywords: capillarity, drop shape parameters, radius of curvature, interferometry.

Puzin Georgii Petrovich – Cand. Sci. (Technical Sci.), Associate Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

Пъзин Георгий Петрович – кандидат технических наук, доцент, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.
e-mail: hologrph@mail.ru

Ushakov Vladimir Leonidovich – Assistant Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

Ушakov Владимир Леонидович – ассистент, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

Rechkalov Viktor Grigorevich – Cand. Sci. (Education Sci.), Associate Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

Речкалов Виктор Григорьевич – кандидат педагогических наук, доцент, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИУСА КРИВИЗНЫ В ВЕРШИНЕ ЛЕЖАЩЕЙ КАПЛИ ПО НАБЛЮДЕНИЯМ КАРТИН ИНТЕРФЕРЕНЦИИ

Г.П. Пызин, В.Л. Ушаков, В.Г. Речкалов, В.П. Бескачко

В связи с экспериментами по изучению поверхностного и межфазного натяжения в жидкостях предлагается новая оптическая схема определения радиуса кривизны в вершине лежащей капли, основанная на наблюдении картин интерференции в модифицированном специальном образе интерферометре Майкельсона.

Ключевые слова: измерение поверхностного натяжения, параметры формы капли, оптические методы, интерференционная картина.

Введение

Задача измерения геометрических параметров поверхностей второго порядка возникает в разнообразных отраслях науки и техники, в особенности в оптике и оптической промышленности. В физике поверхностных явлений, физической и коллоидной химии геометрический анализ поверхностей раздела фаз является основным источником данных о взаимодействии этих фаз и о процессах, протекающих на межфазной границе. Предсказание формы границ текучих фаз, даже если их свойства известны, является нетривиальной задачей ввиду присутствия специфических нелинейностей в ее математической формулировке [1]. Надежное решение обратной задачи – определения свойств межфазных границ по опытным данным об их геометрии – возможно только в простейших случаях, когда задача обладает достаточно высокой симметрией и/или низкой размерностью.

Метод лежащей капли является наиболее распространенным методом изучения поверхностных явлений с участием жидких фаз в особенности в условиях высоких температур, когда важно обеспечить минимальный размер образца и «стерильность» условий его пребывания в установке: однородность температурного поля, вакуум, качество атмосферы и пр. В этом методе капля исследуемой жидкости помещается на горизонтальную подложку и измеряются ее геометрические параметры, номенклатура которых зависит от целей эксперимента и предполагаемого способа обработки опытных данных. Чаще всего в настоящее время регистрируется геометрия капли «в целом» – создается ее цифровое изображение на видеоскопу, которое затем анализируется с помощью техники распознавания образов. В принципе, данные такого рода содержат полную информацию о форме капли, однако их интерпретация не является простой ввиду присутствия множества факторов, связывающих «истинный» профиль капли с ее изображением: свойства оптической системы, ориентация этой системы относительно капли, особенности преобразования аналог–цифра и т.п. Некоторые из этих факторов (например, расположение капли относительно видеосистемы) заранее не определяются и изменяются от опыта к опыту. Стандартный способ их учесть – рассматривать эти параметры как свободные в математической процедуре подгонки теоретического профиля капли под экспериментальный. Возникающие здесь проблемы подробно обсуждены в обзоре [2]. Часть из этих проблем упрощается или снимается вовсе при наличии независимой информации о геометрических свойствах исследуемой капли. Источниками такой информации могут быть оптические методы, апеллирующие к локальной (а не интегральной) геометрии капли. Некоторые из возникающих здесь возможностей обсуждаются в настоящей работе. Эти возможности касаются фазовых оптических объектов, то есть оптически прозрачных или зеркально отражающих (металлических) капель, и важнейшего локального параметра формы лежащей капли – радиуса R кривизны в ее вершине.

Схемы эксперимента и их расчет

Многие интерферометры, применяемые в оптической промышленности для контроля формы поверхностей второго порядка, основаны на схеме сравнения Майкельсона [3], где в одном из плеч находится эталонный, а в другом – исследуемый объект. Непосредственная реализация идеи сравнительных измерений приводит к следующей оптической схеме (рис. 1). Здесь L_1 , L_2 – расстояния до экрана от вершин капли и эталона соответственно; l_1 , l_2 – плечи интерферометра.

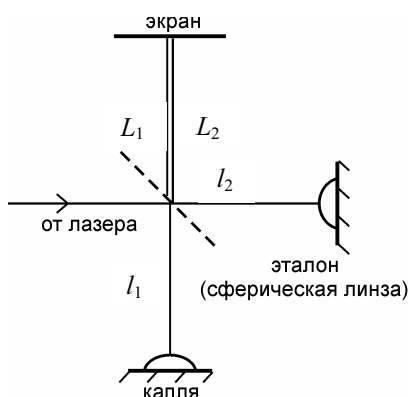


Рис. 1. Интерферометр Майкельсона

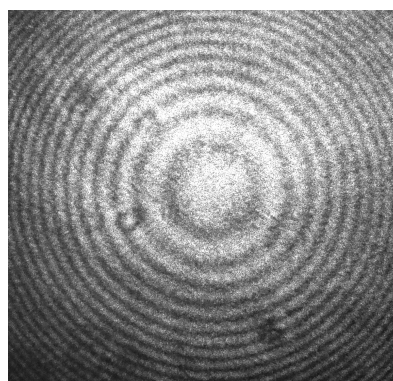


Рис. 2. Разностная интерференционная картина

На экране наблюдается разностная интерференционная картина в виде колец Ньютона (рис. 2). Если r_N, r_{N+1} – радиусы соседних интерференционных полос, тогда разность ΔR радиусов кривизны капли и эталона в их вершинах оказывается равной

$$\Delta R = \frac{4L_1L_2\lambda}{(r_{N+1}^2 - r_N^2)} - 2\Delta l, \quad (1)$$

где λ – длина волны излучения лазера, а Δl – разность плеч интерферометра. Последняя величина существенно влияет на погрешность определения ΔR , но ее уточнение требует проведения дополнительных (компенсационных) измерений.

Эта проблема может быть устранена, если в опорном плече интерферометра (от эталона) создать коллимированный (плоский) волновой фронт, например, введя туда объектив, как показано на рис. 3. Для этого необходимо позиционировать объектив так, чтобы его фокальная плоскость совпала с мнимым фокусом эталона.

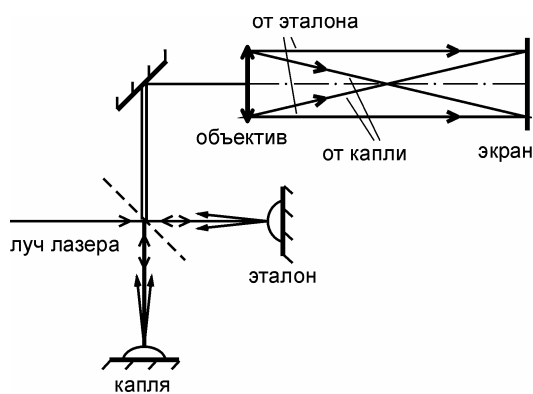


Рис. 3. Коллимирование опорного фронта

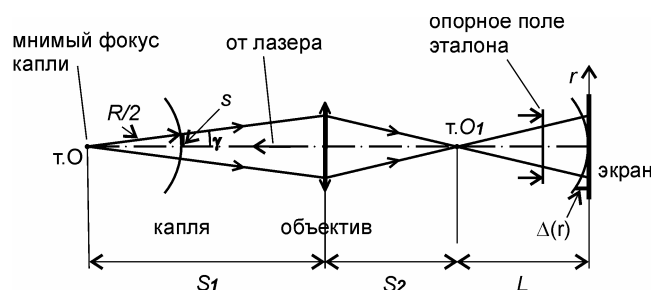


Рис. 4. Расчетная схема

Эквивалентная схема эксперимента показана на рис. 4. На экране будет наблюдаться картина интерференции между плоской волной от эталона и сферической волной от капли, расходящимися от точки O_1 , сопряженной с мнимым фокусом капли O . Качественно эта картина аналогична показанной на рис. 2. Пусть $\Delta(r)$ – оптическая разность хода лучей, приходящих от вершин капли и эталона в точку наблюдения на экране, удаленную на расстояние r от центра симметрии картины интерференции. Нетрудно показать, что $\Delta(r) = r^2 / (2L)$, где L – расстояние от экрана до точки O_1 . Тогда в точке наблюдения будет максимум интенсивности порядка N , если выполняется условие

$$\Delta = \Delta(r_N) = \Delta_N = \frac{r_N^2}{2L} = N\lambda, \quad N=0, 1, 2, \dots \quad (2)$$

Из (2) следует, что

$$\Delta_{N+1} - \Delta_N = \frac{r_{N+1}^2 - r_N^2}{2L} = \lambda. \quad (3)$$

Выберем некоторую точку на поверхности капли вблизи ее вершины, удаленную от оптической оси на расстояние s . Пусть r – расстояние до той же оси от изображения этой точки на экране. Тогда можно написать:

$$r = sk, \quad (4)$$

где k – «коэффициент увеличения», не зависящий от s при малых s . Подставим (4) в (3):

$$\frac{k^2}{2L}(s_{N+1}^2 - s_N^2) = \lambda. \quad (5)$$

Для малых углов γ (см. рис. 4):

$$s = \frac{R\gamma}{2}. \quad (6)$$

Следовательно, вместо (5) можно написать:

$$\frac{k^2 R^2}{8L}(\gamma_{N+1}^2 - \gamma_N^2) = \lambda, \quad (7)$$

откуда

$$R = \sqrt{\frac{8L\lambda}{k^2(\gamma_{N+1}^2 - \gamma_N^2)}}, \quad (8)$$

где (см. рис. 4)

$$\gamma_N = \frac{S_2 r_N}{S_1 L}. \quad (9)$$

С учетом (9) выражение (8) можно преобразовать как

$$R = \sqrt{\frac{8L\lambda}{k^2 \left(\frac{S_2^2 r_{N+1}^2}{S_1^2 L^2} - \frac{S_2^2 r_N^2}{S_1^2 L^2} \right)}} = \frac{2S_1 L}{kS_2} \sqrt{\frac{2L\lambda}{r_{N+1}^2 - r_N^2}}. \quad (10)$$

В силу (3) выражение под знаком квадратного корня равно 1 и поэтому

$$R = \frac{2S_1 L}{kS_2} = \frac{2fL}{k(S_2 - f)}, \quad (11)$$

где f – фокусное расстояние объектива. Величину коэффициента увеличения можно определить, обратившись к рис. 5.

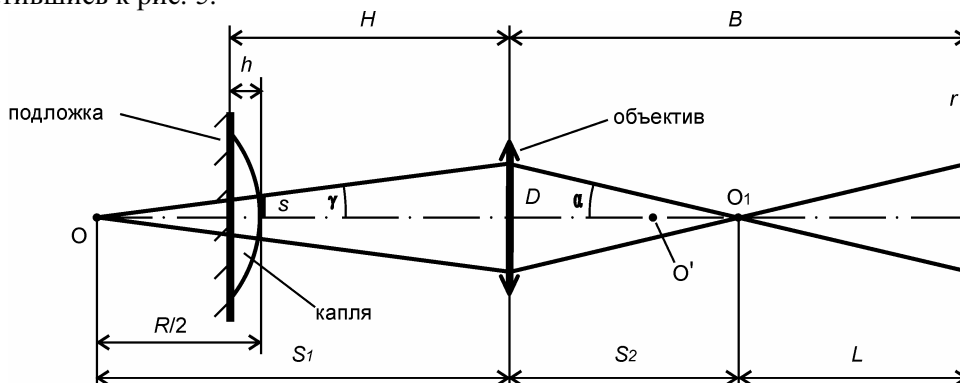


Рис. 5. Расчетная схема определения коэффициента увеличения

Здесь H – расстояние от объектива до подложки, h – высота капли, а остальные обозначения имеют тот же смысл, что и на рис. 4.

Расчет показывает, что

$$k = \frac{fL}{S_2 f - (H - h)(S_2 - f)}. \quad (12)$$

Соотношения (3), (11) и (12) являются основными в предлагаемой методике. Алгоритм расчета R заключается в следующем.

До опыта определяются расстояния B и H от главной плоскости объектива до экрана и подложки соответственно. Первое из них можно измерить непосредственно, а прямое измерение второго затруднено ввиду присутствия «колена» в зондирующем пучке (см. рис. 3). Поэтому для определения H используется процедура «обращения», заключающаяся в том, что точечный источник света O' помещается на таком расстоянии от объектива (см. рис. 5), чтобы его изображение получилось на подложке капли. Зная это расстояние и фокусное расстояние объектива f , нетрудно найти H .

После помещения капли на подложку наблюдается картина интерференции (см. рис. 2), по которой определяются радиусы r_i ($i = 1, 2, \dots, M$) некоторой последовательности светлых колец. С помощью (3) производится оценка расстояния L от «перетяжки» до экрана для каждой пары последовательных колец $L_i = (r_{i+1}^2 - r_i^2) / 2\lambda$, после чего становятся известными и расстояния $S_{2i} = B - L_i$, $i = 1, 2, \dots, M - 1$.

Определяется высота h капли при наблюдении ее «сбоку». После этого возможно оценить коэффициент увеличения k_i для каждой пары значений (L_i, S_{2i}) по (12).

С помощью (11) оценивается радиус R_i кривизны капли в вершине для каждой тройки параметров (L_i, S_{2i}, k_i) .

Массив значений $\{R_i\}$ подвергается необходимой статистической обработке, после чего становятся известными оценка для R и ее статистическое качество.

Эксперимент

В экспериментах использовался лазер ЛГН-215 ($\lambda = 0,6328$ мкм), объектив «Индустар-37» ($f = 300$ мм) и цифровая камера Mustek Mini2 (матрица размером 6,7x5 мм) с возможностью передачи интерференционной картины в компьютер для последующей обработки.

В качестве объектов исследования использовались плосковыпуклые линзы (для тестирования метода), капли воды и глицерина на подложке из фторопласта.

Тестирование метода

Аттестация метода осуществлялась с помощью двух плосковыпуклых линз с высотами $h_1 = 4,4$ и $h_2 = 10,0$ мм. Радиус кривизны второй (эталонной) линзы был известен заранее, $R_2 = 7,85$ мм. Для исключения переотражений обратная поверхность линз матировалась. Параметры H и B во всех экспериментах составляли 361 и 2995 мм соответственно. Результаты экспериментов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Радиус кривизны R исследуемых линз, мм

Метод расчета	Линза 1	Линза 2
Точное значение	–	7,85
Интерферограмма	20,71	7,80
Кольца Ньютона	20,70	7,70
Геометрия схемы	20,63	7,75
Drop analysis	20,66	7,89

Здесь строка «интерферограмма» относится к результатам, полученным по предлагаемой методике обработки интерферограмм. Для сравнения радиусы кривизны были определены с помо-

щью хрестоматийного метода «колец Ньютона» – в следующей строке таблицы. Заметим также, что параметры L и S_2 могут быть найдены независимо от наблюдения картины интерференции путем непосредственного определения положения перетяжки O_1 на зондирующем пучке. Результаты, полученные таким способом, приведены в строке «геометрия схемы». Наконец, радиус кривизны можно определить и по форме бокового профиля капли с помощью процедур, упомянутых во введении. Результаты приведены в строке «drop analysis». Из таблицы видно, что в случае, когда радиус кривизны известен заранее (линза 2), предлагаемый метод дает результат заметно лучший, чем таковые, полученные с помощью «колец Ньютона» или «геометрии схемы». Результаты, найденные с помощью анализа формы капли, имеют примерно ту же точность, однако, скорее всего, потому, что «капля» (линза) имеет сферическую поверхность.

Измерение радиуса кривизны капель

Удовлетворительные результаты, полученные в тест-экспериментах с линзами, позволяют надеяться на успешное применение предлагаемого метода и в случае жидких капель. На рис. 6 показаны фотографии капель воды и глицерина, лежащих на подложке из фторопласта. Их высоты оказались равными 2,23 и 2,37 мм соответственно. Остальные параметры оптической схемы те же, что и в тест-экспериментах. Результаты определения R приведены в табл. 2.

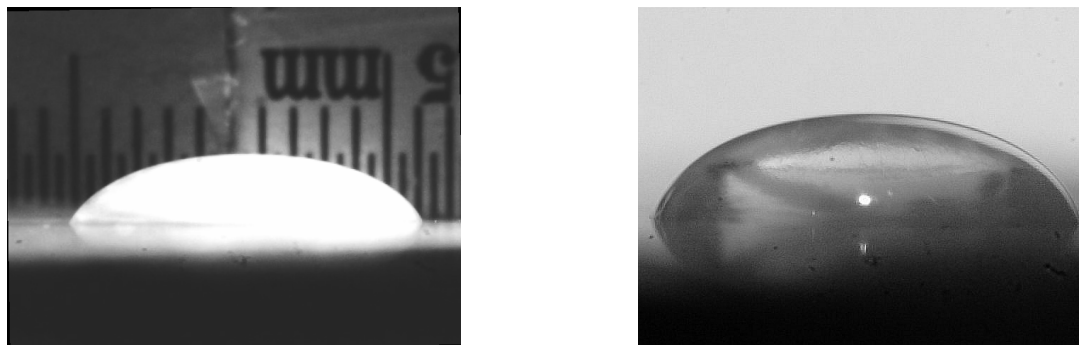


Рис. 6. Боковые профили лежащих капель воды (слева) и глицерина (справа)

Таблица 2

Радиус кривизны R капель в их вершине, мм		
Метод расчета	Вода	Глицерин
Интерферограмма	16,01	9,05
Геометрия схемы	15,8	9,05
Drop analysis	15,6	9,2

Таким образом, три различных метода определения R приводят к результатам, согласующимся друг с другом в пределах 1–3 %. Авторы не считают, однако, что полученные оценки точности не могут быть улучшены за счет более тщательной юстировки системы и увеличения объема статистических выборок.

Заключение

Предлагаемый метод позволяет дать независимую инструментальную оценку радиуса кривизны лежащей капли в ее вершине, что позволяет упростить или сделать более надежным последующее определение капиллярных свойств жидкостей, какая бы методика «обмера-обсчета» капли для этого не использовалась. Благодаря высокой пространственной чувствительности (может быть зарегистрировано изменение в геометрии капли, начиная с величины порядка долей от длины волны) и практически полной безинерционности, метод может служить и средством на-

блюдения за разнообразными процессами, происходящими в капле, даже если они ведут к весьма малым или очень быстрым изменениям ее формы. По крайней мере, он дает возможность легко убедиться в том, находится ли капля в состоянии механического и термодинамического равновесия – вопрос, который (из соображений деликатности) редко обсуждается экспериментаторами с должной обстоятельностью.

Литература

1. Финн, Р. Равновесные капиллярные поверхности. Математическая теория / Р. Финн. – М.: Мир, 1989. – 310 с.
2. Axisymmetric drop shape analysis/in Applied surface thermodynamics / S. Lahooti, O.I. Del Rio, A.W. Neumann, P. Cheng, ed. A.W. Neumann, I.K. Spelt – Marcel Dekker, 1996. – P. 442–507.
3. Коломийцов Ю.В. Интерферометры / Ю.В. Коломийцов. – Л.: Машиностроение, 1976. – 296 с.

Поступила в редакцию 6 июня 2009 г.

DETERMINATION OF THE RADIUS OF CURVATURE IN THE VERTICE OF SESSILE DROP BY INTERFERENCE PATTERNS OBSERVATION

In view of the surface-tension and interfacial tension study experiments the new optical scheme of the radius of curvature determination is proposed. The radius of curvature is determined in the vertice of the sessile drop. The method is based on the observation of the interference patterns in the modified Michelson interferometer.

Keywords: interface tension measurements, drop shape parameters, optical methods, interference pattern.

Pyzin Georgii Petrovich – Cand. Sci. (Technical Sci.), Associate Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

Пызин Георгий Петрович – кандидат технических наук, доцент, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.
e-mail: hologrph@mail.ru

Ushakov Vladimir Leonidovich – Assistant Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

Ушаков Владимир Леонидович – ассистент, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

Rechkalov Viktor Grigorevich – Cand. Sci. (Education Sci.), Associate Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

Речкалов Виктор Григорьевич – кандидат педагогических наук, доцент, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

Beskachko Valeriy Petrovich – Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

Бескачко Валерий Петрович – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

ПРИНЦИП ДЛИННЫХ ВОЛН И ФОНОННЫЕ СПЕКТРЫ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЁТОК

В.Е. Холодовский, И.О. Мачихина

Получена и решена система уравнений, описывающая колебания моноатомных ОЦК и ГЦК решеток при силовом взаимодействии, имеющем ван-дер-ваальсовскую природу. Показано, что данная система позволяет реализовать принцип длинных волн, согласно которому уравнения колебаний кристаллической решетки должны сводиться к уравнениям распространения волн упругих деформаций в кристалле как в сплошной среде. Сравнение полученных и классических уравнений позволило выразить силовые константы динамической модели через упругие константы рассматриваемого вещества и произвести расчеты фононных спектров некоторых кристаллов с ОЦК и ГЦК решеткой.

Ключевые слова: динамическая модель, диполь, кристаллическая решетка, упругие константы, дисперсионные соотношения, дисперсионные кривые, фононный спектр.

Введение

Настоящая работа представляет собой продолжение исследований, начатых в [1], где была построена динамическая модель для ОЦК и ГЦК кристаллических решеток, использующая силы межатомного взаимодействия, имеющие ван-дер-ваальсовскую природу, и произведены расчеты дисперсионных кривых для Na и Al. Согласно принципам, сформулированным в [1], атом кристалла рассматривается как структуризованный объект, состоящий из ионного остова и электронов на внешних оболочках. Считается, что остов колеблется как единое целое, а колебания электронов на внешних оболочках сводятся к колебаниям их центра заряда. Положение центра заряда внешних электронных оболочек (в.э.о.) определяется взаимным расположением остова рассматриваемого атома A и остовов его соседей, находящихся на первой и второй координационных сферах атома A , и не обязано совпадать с положением его остова. В результате внутри атома наводится дипольный момент, действующий с некоторой силой на его остов. На остов атома действуют силы излучения диполей остальных атомов решетки, которые, изменяя положение центра заряда в.э.о., наводят в атоме A дополнительный дипольный момент, частично экранирующий эти силы. Атом A , представляющий собой динамический диполь, излучает электромагнитную энергию. Эту энергию можно рассматривать как работу силы реакции на излучение, которая, как это можно показать [2], в первом приближении пропорциональна плечу диполя. В состоянии термодинамического равновесия, когда на любом временном промежутке энергия, поглощаемая атомом, совпадает с энергией, излучаемой им, внешняя, частично экранированная кулоновская сила уравновешивается силой реакции. В результате движение остова атома происходит под действием силы внутреннего диполя, наведенного соседними атомами и имеющего квантовомеханическую природу своего возникновения.

Принцип длинных волн

Рассмотрим моноатомную кристаллическую решетку и обозначим через μ – массу остова каждого ее атома, через q – его заряд и пусть $\beta = q^2 / 4\pi\epsilon_0$.

Пусть Λ – какое-нибудь множество индексов, с помощью которого можно занумеровать все атомы решетки. Для каждого $\xi \in \Lambda$ обозначим через A_ξ соответствующий атом решетки, через P_ξ – узел, являющийся положением равновесия атома A_ξ , а через u_ξ – смещение остова атома A_ξ из положения равновесия в некоторый момент времени t . Обозначим, далее, через $S_l(\xi)$ – множество индексов из Λ , нумерующих атомы решетки, находящиеся на l -й координационной сфере атома A_ξ . Пусть $A_{\xi'}$ – атом, соседний с атомом A_ξ . Перемещение остовов атомов A_ξ и $A_{\xi'}$ относительно друг друга вызывает изменение степени перекрытия орбиталей их в. э. о., что при-

водит к возникновению у этих атомов соответствующих дипольных моментов. Будем считать, что перекрытие орбиталей может происходить у атомов, лежащих друг относительно друга на первой и второй координационных сферах. Причем для атомов, лежащих друг относительно друга на первой координационной сфере изменение степени перекрытия орбиталей будет происходить как при радиальном, так и при тангенциальном (вращательном) перемещении их друг относительно друга. Для атомов же, лежащих друг относительно друга на второй координационной сфере, изменением степени перекрытия их орбиталей при тангенциальном перемещении мы будем пренебрегать. Обозначим через $e_{\xi\xi'}$ единичный направляющий вектор вектора $P_{\xi}P_{\xi'}$, а через $w_{\xi\xi'} = u_{\xi'} - u_{\xi}$ – вектор относительного перемещения остовов атомов A_{ξ} и $A_{\xi'}$. Пусть $r_{\xi\xi'} = e_{\xi\xi'} \langle e_{\xi\xi'}, w_{\xi\xi'} \rangle$ – радиальная, а $\tau_{\xi\xi'} = w_{\xi\xi'} - r_{\xi\xi'}$ – тангенциальная составляющие вектора $w_{\xi\xi'} = -w_{\xi\xi'}$, где в скобках обозначено скалярное произведение векторов $e_{\xi\xi'}$ и $w_{\xi\xi'}$. Тогда плечо дипольного момента $p_{\xi\xi'}$, наведенного в атоме A_{ξ} со стороны атома $A_{\xi'}$, лежащего на его первой и второй координационной сферах соответственно, можно определить формулами:

$$p_{\xi\xi'} = \kappa_{1r} r_{\xi\xi'} + \kappa_{1t} \tau_{\xi\xi'} = (\kappa_{1r} - \kappa_{1t}) \langle e_{\xi\xi'}, w_{\xi\xi'} \rangle e_{\xi\xi'} + \kappa_{1t} w_{\xi\xi'}, \quad (1)$$

$$p_{\xi\xi'} = \kappa_{2r} \langle e_{\xi\xi'}, w_{\xi\xi'} \rangle e_{\xi\xi'}, \quad (2)$$

где κ_{1r} , κ_{1t} , κ_{2r} – числовые параметры, постоянные для данного кристалла.

Плечо p_{ξ} полного дипольного момента, наведенного в атоме A_{ξ} со стороны всех его соседей, вычисляется путем суммирования по всем соседним атомам из первой и второй координационных сфер

$$p_{\xi} = \sum_{\xi' \in S_1(\xi)} p_{\xi\xi'} + \sum_{\xi' \in S_2(\xi)} p_{\xi\xi'}. \quad (3)$$

С учетом сказанного выше, в состоянии термодинамического равновесия уравнение движения остова атома принимает вид

$$\mu \ddot{u}_{\xi} = D_{\xi} = -\frac{\beta}{\alpha} p_{\xi}, \quad (4)$$

где α – поляризуемость атома.

Пусть рассматриваемый кристалл имеет ОЦК или ГЦК кристаллическую решетку. Будем считать, что он имеет форму куба, содержащего n^3 элементарных кубических ячеек, и обозначим через a параметр решетки. Положим $N = \{1, 2, \dots, 2n\}$. Зададим в пространстве систему кристаллографических координат $Oxyz$ с единичными направляющими векторами e_x, e_y, e_z координатных осей так, чтобы положение каждого узла $P = P_{ijk}$ решетки могло быть задано по формуле

$$OP_{ijk} = \frac{a}{2}(ie_x + je_y + ke_z), \quad (5)$$

где $i, j, k \in N$ – некоторый набор чисел. Обозначим через Λ подмножество в N^3 , образованное такими наборами (i, j, k) , для которых формула (5) определяет узел решетки. Тогда для ОЦК решетки

$$\Lambda = \{(i, j, k) \in N^3 \mid i, j, k \text{ – все нечетные или все четные числа } \},$$

а для ГЦК решетки

$$\Lambda = \{(i, j, k) \in N^3 \mid \text{сумма } i + j + k \text{ нечетна } \}.$$

Подставляя (1), (2) в (4), полагая $\sigma_{1r} = \beta\kappa_{1r}/\alpha$, $\sigma_{1t} = \beta\kappa_{1t}/\alpha$, $\sigma_{2r} = \beta\kappa_{2r}/\alpha$ и занося знак «-» под знак суммы, приходим к уравнению

$$\mu \ddot{u}_{\xi} = \sum_{\xi' \in S_1(\xi)} [(\sigma_{1r} - \sigma_{1t}) \langle e_{\xi\xi'}, w_{\xi\xi'} \rangle e_{\xi\xi'} + \sigma_{1t} w_{\xi\xi'}] + \sum_{\xi' \in S_2(\xi)} \sigma_{2r} \langle e_{\xi\xi'}, w_{\xi\xi'} \rangle e_{\xi\xi'}. \quad (6)$$

Пусть $\xi = (i, j, k) \in \Lambda$ и $\xi' = (i', j', k') \in S_l(\xi)$, $l = 1, 2$. Положим $\varepsilon_{ii'} = i' - i$, $\varepsilon_{jj'} = j' - j$, $\varepsilon_{kk'} = k' - k$, $\rho_l = \sqrt{\varepsilon_{ii'}^2 + \varepsilon_{jj'}^2 + \varepsilon_{kk'}^2}$. Тогда вектор $e_{\xi\xi'}$, указывающий направление от узла P_{ξ} к узлу

$P_{\xi'}$, равен $\mathbf{e}_{\xi\xi'} = (\varepsilon_{ii'}\mathbf{e}_x + \varepsilon_{jj'}\mathbf{e}_y + \varepsilon_{kk'}\mathbf{e}_z) / \rho_l$. Обозначим через $w_{\xi\xi',x}$, $w_{\xi\xi',y}$, $w_{\xi\xi',z}$ координаты вектора $\mathbf{w}_{\xi\xi'}$. Записывая уравнение (6) в проекции на ось Ox , получим

$$\mu \ddot{u}_{\xi,x} = \sum_{\xi' \in S_1(\xi)} \left\{ \frac{\sigma_{1r} \varepsilon_{ii'}^2 + (\rho_1^2 - \varepsilon_{ii'}^2) \sigma_{1t}}{\rho_1^2} w_{\xi\xi',x} + \varepsilon_{ii'} (\varepsilon_{jj'} w_{\xi\xi',y} + \varepsilon_{kk'} w_{\xi\xi',z}) \right\} + \sum_{\xi' \in S_2(\xi)} \sigma_{2r} w_{\xi\xi',x}. \quad (7)$$

Введем обозначения:

$$\mathbf{r} = OP_{\xi}, \quad \Delta \mathbf{r} = P_{\xi} P_{\xi'}, \quad u_x(\mathbf{r}, t) = u_{\xi,x}, \quad u_x(\mathbf{r} + \Delta \mathbf{r}, t) = u_{\xi',x}.$$

Функция $u_x(\mathbf{r}, t)$ выражает проекцию на ось Ox отклонения остова атома A_{ξ} в момент времени t из положения равновесия P_{ξ} , радиус-вектор которого равен \mathbf{r} . Если считать, что она описывает колебания решетки длин волн много больших ее параметра, то при изменении аргумента на величину порядка a она ведет себя как, по крайней мере, дважды дифференцируемая функция. Следовательно, для вычисления ее приращения при переходе в соседний узел решетки можно воспользоваться формулой Тейлора до дифференциалов второго порядка. Считая момент времени t постоянным и опуская его в обозначениях, получим

$$w_{\xi\xi',x} = u_x(\mathbf{r} + \Delta \mathbf{r}) - u_x(\mathbf{r}) = \nabla u_x \Delta \mathbf{r} + \frac{1}{2} \langle \Delta \mathbf{r}, (\nabla' u_x) \Delta \mathbf{r} \rangle, \quad (8)$$

где ∇u_x – градиент функции u_x , а $(\nabla' u_x)$ – матрица, строки которой соответственно равны:

$$\nabla \frac{\partial u_x}{\partial x}, \nabla \frac{\partial u_x}{\partial y}, \nabla \frac{\partial u_x}{\partial z}.$$

Для произвольного узла решетки, положение которого определяется вектором \mathbf{r} , вектор $\Delta \mathbf{r}$ смещения в положение соседнего узла равен

$$\Delta \mathbf{r} = \Delta \mathbf{r}_{\xi\xi'} = \frac{a}{2} (\varepsilon_{ii'} \mathbf{e}_x + \varepsilon_{jj'} \mathbf{e}_y + \varepsilon_{kk'} \mathbf{e}_z),$$

где $\varepsilon_{ii'}$, $\varepsilon_{jj'}$, $\varepsilon_{kk'}$ определяются так же, как и выше. Подставляя $\Delta \mathbf{r}$ в выражение $\langle \Delta \mathbf{r}, (\nabla' u_x) \Delta \mathbf{r} \rangle$, приходим к равенству

$$\begin{aligned} \langle \Delta \mathbf{r}, (\nabla' u_x) \Delta \mathbf{r} \rangle = & \frac{a^2}{4} \left\{ \varepsilon_{ii'}^2 \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \varepsilon_{jj'}^2 \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \varepsilon_{kk'}^2 \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} + 2\varepsilon_{ii'} \varepsilon_{jj'} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x \partial y} + \right. \\ & \left. + 2\varepsilon_{ii'} \varepsilon_{kk'} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x \partial z} + 2\varepsilon_{jj'} \varepsilon_{kk'} \frac{\partial^2 u_x}{\partial y \partial z} \right\}. \end{aligned} \quad (9)$$

Пусть, как и выше, $\xi = (i, j, k) \in \Lambda$ и $\xi' = (i', j', k') \in S_l(\xi)$, $l=1, 2$. Обозначим через $\bar{\xi}' \in S_l(\xi)$ индекс атома, соседнего к A_{ξ} , расположенного противоположно атому $A_{\xi'}$. Пусть далее $\bar{S}_l(\xi)$ – набор индексов какой-нибудь полусферы l -й координационной сферы атома A_{ξ} . Тогда, например,

$$\sum_{\xi' \in S_l(\xi)} w_{\xi\xi',x} = \sum_{\bar{\xi}' \in \bar{S}_l(\xi)} (w_{\xi\xi',x} + w_{\xi\bar{\xi}',x}),$$

при этом согласно (8)

$$w_{\xi\xi',x} + w_{\xi\bar{\xi}',x} = u_x(\mathbf{r} + \Delta \mathbf{r}_{\xi\xi'}) + u_x(\mathbf{r} - \Delta \mathbf{r}_{\xi\xi'}) - 2u_x(\mathbf{r}) = \langle \Delta \mathbf{r}_{\xi\xi'}, (\nabla' u_x) \Delta \mathbf{r}_{\xi\xi'} \rangle. \quad (10)$$

Переходя в формуле (7) к суммированию по полусферам, заменяя при этом $w_{\xi\xi',x}$ на $w_{\xi\xi',x} + w_{\xi\bar{\xi}',x}$ и т.д., в случае ОЦК решетки приходим к уравнению

$$\mu \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = \frac{a^2}{3} \left\{ (\sigma_{1r} + 2\sigma_{1t} + 3\sigma_{2r}) \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + (\sigma_{1r} + 2\sigma_{1t}) \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right) + 2(\sigma_{1r} - \sigma_{1t}) \left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial x \partial z} \right) \right\}. \quad (11)$$

Соответствующее уравнение в случае ГЦК решетки имеет вид

$$\mu \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = \frac{a^2}{4} \{2(\sigma_{1r} - \sigma_{1l} + 2\sigma_{2r}) \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + (\sigma_{1r} - 3\sigma_{1l}) (\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2}) + 2(\sigma_{1r} + \sigma_{1l}) (\frac{\partial^2 u_y}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial x \partial z})\}. \quad (12)$$

Согласно принципу длинных волн [3] уравнения (11), (12) должны переходить в классические уравнения распространения упругих волн деформаций в кристаллах. В проекциях на ось Ox для ОЦК и ГЦК решеток эти уравнения соответственно имеют вид [4]:

$$\mu \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = a^2 \left(\frac{aC_{11}}{2} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{aC_{44}}{2} (\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2}) + \frac{a(C_{12} + C_{44})}{2} (\frac{\partial^2 u_y}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial x \partial z}) \right), \quad (13)$$

$$\mu \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = a^2 \left(\frac{aC_{11}}{4} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{aC_{44}}{4} (\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2}) + \frac{a(C_{12} + C_{44})}{4} (\frac{\partial^2 u_y}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial x \partial z}) \right), \quad (14)$$

где C_{11}, C_{12}, C_{44} – упругие константы рассматриваемого вещества.

Сравнивая уравнения (11) и (12) соответственно с (13) и (14), приходим к соотношениям между коэффициентами динамической модели и упругими константами.

В случае ОЦК решетки

$$\sigma_{1r} = \frac{a}{2} (C_{12} + 2C_{44}), \quad \sigma_{1l} = \frac{a}{4} (C_{44} - C_{12}), \quad \sigma_{2r} = \frac{a}{2} (C_{11} - C_{44}). \quad (15)$$

В случае ГЦК решетки

$$\sigma_{1r} = \frac{a}{8} (3C_{12} + 5C_{44}), \quad \sigma_{1l} = \frac{a}{8} (C_{44} - C_{12}), \quad \sigma_{2r} = \frac{a}{8} (2C_{11} - C_{12} - 3C_{44}). \quad (16)$$

Расчет фононного спектра

Будем искать решение уравнения (4) в виде бегущих волн, заданных формулой

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \sin(\mathbf{K}\mathbf{r} - \omega t) \mathbf{g}, \quad (\text{или } \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \cos(\mathbf{K}\mathbf{r} - \omega t) \mathbf{g}),$$

где $\mathbf{g} = g_x \mathbf{e}_x + g_y \mathbf{e}_y + g_z \mathbf{e}_z$ – единичный вектор, указывающий направление поляризации волны,

$\mathbf{r} = \frac{a}{2} (i\mathbf{e}_x + j\mathbf{e}_y + k\mathbf{e}_z) = \frac{a}{2} \boldsymbol{\xi}$ – радиус-вектор узла решетки, а $\mathbf{K} = \frac{2\pi}{na} (k_x \mathbf{e}_x + k_y \mathbf{e}_y + k_z \mathbf{e}_z) = \frac{2\pi}{na} \mathbf{k}$ –

волновой вектор. При этом для того, чтобы были выполнены условия цикличности Борна–Кармана, можно считать, что $k_x, k_y, k_z = 0, \dots, n-1$. Поскольку скалярное произведение $\mathbf{K}\mathbf{r}$ определяет фазу колебаний, плоскости постоянной фазы задаются уравнением $\mathbf{k}\boldsymbol{\xi} = k_x i + k_y j + k_z k = m$, где m – натуральное число, постоянное для данной плоскости, которую мы обозначим Q_m . Колебания любых двух атомов A_ξ и $A_{\xi'}$, узлы которых находятся на плоскости Q_m , совпадают и задаются формулой

$$\mathbf{u}_\xi = \mathbf{u}_{\xi'} = u_m(t) \mathbf{g} = \sin\left(\frac{\pi m}{n} - \omega t\right) \mathbf{g}. \quad (17)$$

Рассмотрим произвольный атом A_ξ , и пусть $m = \mathbf{k}\boldsymbol{\xi}$, тогда $A_\xi \in Q_m$. Для $\xi' \in S_l(\xi)$, $l = 1, 2$; положим $\boldsymbol{\varepsilon}_{\xi\xi'} = \boldsymbol{\xi}' - \boldsymbol{\xi} = \varepsilon_{i'i} \mathbf{e}_x + \varepsilon_{j'j} \mathbf{e}_y + \varepsilon_{l'l} \mathbf{e}_z$. Пусть $m' = \mathbf{k}\boldsymbol{\xi}'$ и $d_{\xi\xi'} = \mathbf{k}\boldsymbol{\varepsilon}_{\xi\xi'}$, тогда $m' = m + d_{\xi\xi'}$. Векторы $\mathbf{u}_{\xi'}$, $\mathbf{w}_{\xi'\xi}$ и $\mathbf{e}_{\xi\xi'}$ теперь можно выразить так:

$$\mathbf{u}_{\xi'} = u_{m'} \mathbf{g}, \quad \mathbf{w}_{\xi'\xi} = (u_m - u_{m'}) \mathbf{g}, \quad \mathbf{e}_{\xi\xi'} = \boldsymbol{\varepsilon}_{\xi\xi'} / \rho_l.$$

Для каждого атома $A_{\xi'}$, соседнего атому A_ξ , обозначим через \bar{m}' – номер плоскости, на которой находится атом $A_{\xi'}$. Тогда $\boldsymbol{\varepsilon}_{\xi\xi'} = -\boldsymbol{\varepsilon}_{\xi'\xi}$, $\bar{m}' = m - d_{\xi\xi'}$. Положим

$$u_{m,d} = 2u_m - u_{m-d} - u_{m+d}. \quad (18)$$

Подставляя (17) в (18), получим

$$u_{m,d} = 4u_m \sin^2 \frac{\pi d}{2n}. \quad (19)$$

Пусть $g_{\xi\xi'} = \langle \varepsilon_{\xi\xi'}, \mathbf{g} \rangle$, $\kappa_1 = \frac{\kappa_{1r} - \kappa_{1l}}{\rho_1^2}$, $\sigma_1 = \beta\kappa_1/\alpha$. Тогда с учетом введенных обозначений и формул (1), (2) и (19) приходим к равенствам:

$$p_{\xi\xi'} + p_{\xi\xi'} = 4u_m \sin^2 \frac{\pi d_{\xi\xi'}}{2n} (\kappa_1 g_{\xi\xi'} \varepsilon_{\xi\xi'} + \kappa_{1l} \mathbf{g}), \quad (20)$$

$$p_{\xi\xi'} + p_{\xi\xi'} = \kappa_{2r} u_m \sin^2 \frac{\pi d_{\xi\xi'}}{2n} g_{\xi\xi'} \varepsilon_{\xi\xi'}. \quad (21)$$

Пусть $\xi = (i, j, k) \in \Lambda$, а $\bar{S}_l(\xi)$ – какая-нибудь полусфера координационной сферы $S_l(\xi)$, $l = 1, 2$. Тогда

$$\sum_{\xi' \in \bar{S}_l(\xi)} p_{\xi\xi'} = \sum_{\xi' \in S_l(\xi)} (p_{\xi\xi'} + p_{\xi\xi'}),$$

а формула (3) представляется в виде

$$p_{\xi} = u_m \left\{ 4 \sum_{\xi' \in S_1(\xi)} \sin^2 \frac{\pi d_{\xi\xi'}}{2n} (\kappa_1 g_{\xi\xi'} \varepsilon_{\xi\xi'} + \kappa_{1l} \mathbf{g}) + \kappa_{2r} \sum_{\xi' \in S_2(\xi)} \sin^2 \frac{\pi d_{\xi\xi'}}{2n} g_{\xi\xi'} \varepsilon_{\xi\xi'} \right\}. \quad (22)$$

Подставляя (17) в уравнение (4) и учитывая полученную выше формулу и определенные ранее коэффициенты $\sigma_{1r}, \sigma_{1l}, \sigma_{2r}, \sigma_1$, приходим к уравнению

$$\mu\omega^2 \mathbf{g} = 4 \sum_{\xi' \in \bar{S}_1(\xi)} \sin^2 \frac{\pi d_{\xi\xi'}}{2n} (\sigma_1 g_{\xi\xi'} \varepsilon_{\xi\xi'} + \sigma_{1l} \mathbf{g}) + \sigma_{2r} \sum_{\xi' \in \bar{S}_2(\xi)} \sin^2 \frac{\pi d_{\xi\xi'}}{2n} g_{\xi\xi'} \varepsilon_{\xi\xi'}, \quad (23)$$

которое распадается на систему уравнений в проекциях на координатные оси следующего вида:

$$\begin{aligned} a_x g_x + b_z g_y + b_y g_z &= \lambda g_x, \\ b_z g_x + a_y g_y + b_x g_z &= \lambda g_y, \\ b_y g_x + b_x g_y + a_z g_z &= \lambda g_z, \end{aligned} \quad (24)$$

где $\lambda = \mu\omega^2$. После несложных преобразований система (24) приводится к системе

$$\begin{aligned} c_x g_x - b_z g_y - b_y g_z &= (\sigma_0 - \lambda) g_x, \\ -b_z g_x + c_y g_y - b_x g_z &= (\sigma_0 - \lambda) g_y, \\ -b_y g_x - b_x g_y + c_z g_z &= (\sigma_0 - \lambda) g_z, \end{aligned} \quad (25)$$

в которой $c_x + c_y + c_z = 0$. Положим $\gamma = \sigma_0 - \lambda$. Тогда характеристическое уравнение системы (25) принимает вид

$$\gamma^3 + (c_x c_y + c_y c_z + c_x c_z - b_x^2 - b_y^2 - b_z^2) \gamma + b_x^2 c_x + b_y^2 c_y + b_z^2 c_z - c_x c_y c_z + 2b_x b_y b_z = 0. \quad (26)$$

Для сокращения записи при вычислении коэффициентов уравнения (26), положим

$c(k) = \cos \frac{\pi k}{n}$, $s(k) = \sin \frac{\pi k}{n}$. Тогда в случае ОЦК решетки:

$$\begin{aligned} c_x &= \frac{2}{3} \sigma_{2r} (2c(2k_x) - c(2k_y) - c(2k_z)), \\ b_x &= \frac{8}{3} (\sigma_{1r} - \sigma_{1l}) c(k_x) s(k_y) s(k_z), \end{aligned} \quad (27)$$

$$\sigma_0 = \frac{8}{3} (\sigma_{1r} + 2\sigma_{1l}) (1 - c(k_x) c(k_y) c(k_z)) + \frac{2}{3} \sigma_{2r} (3 - c(2k_x) - c(2k_y) - c(2k_z)),$$

а в случае ГЦК решетки:

$$\begin{aligned} c_x &= \frac{2}{3} (\sigma_{1r} - \sigma_{1l}) (c(k_x) c(k_y) + c(k_x) c(k_z) - 2c(k_y) c(k_z)) + \frac{2}{3} \sigma_{2r} (2c(2k_x) - c(2k_y) - c(2k_z)), \\ b_x &= 2(\sigma_{1r} - \sigma_{1l}) s(k_y) s(k_z), \end{aligned} \quad (28)$$

$$\sigma_0 = \frac{4}{3} (\sigma_{1r} + 2\sigma_{1l}) (3 - c(k_x) c(k_y) - c(k_y) c(k_z) - c(k_x) c(k_z)) + \frac{2}{3} \sigma_{2r} (3 - c(2k_x) - c(2k_y) - c(2k_z)),$$

Физика

причем остальные коэффициенты вычисляются путем круговой перестановки индексов x, y, z .

С учетом формул (15), (16) равенства (27), (28) могут быть записаны так:
в случае ОЦК решетки:

$$\begin{aligned} c_x &= \frac{a}{3}(C_{11} - C_{44})(2c(2k_x) - c(2k_y) - c(2k_z)), \\ b_x &= 2a(C_{12} + C_{44})c(k_x)s(k_y)s(k_z), \end{aligned} \quad (29)$$

$$\sigma_0 = 4aC_{44}(1 - c(k_x)c(k_y)c(k_z)) + \frac{2}{3}a(C_{11} - C_{44})(s^2(k_x) + s^2(k_y) - s^2(k_z));$$

в случае ГЦК решетки:

$$\begin{aligned} c_x &= \frac{a}{12}\{4(C_{12} + C_{44})(c(k_x)c(k_y) + c(k_x)c(k_z) - 2c(k_y)c(k_z)) + (2C_{11} - C_{12} - 3C_{44})(2c(2k_x) - c(2k_y) - c(2k_z))\} \\ b_x &= a(C_{12} + C_{44})s(k_y)s(k_z), \end{aligned} \quad (30)$$

$$\sigma_0 = \frac{a}{6}\{(C_{12} + 7C_{44})(3 - c(k_x)c(k_y) - c(k_y)c(k_z) - c(k_x)c(k_z)) + (2C_{11} - C_{12} - 3C_{44})(s^2(k_x) - s^2(k_y) - s^2(k_z))\},$$

а остальные коэффициенты вычисляются путем перестановки индексов x, y, z .

Положим

$$\begin{aligned} -3p &= c_x c_y + c_y c_z + c_x c_z - b_x^2 - b_y^2 - b_z^2, \\ -q &= b_x^2 c_x + b_y^2 c_y + b_z^2 c_z - c_x c_y c_z + 2b_x b_y b_z, \end{aligned}$$

тогда уравнение (26) запишется в виде

$$\gamma^3 - 3p\gamma - q = 0, \quad (31)$$

а его решения выразятся формулой

$$\gamma_m = 2\sqrt{p} \cos \frac{\varphi + 2\pi m}{3}, \quad m = 0, 1, 2,$$

где $\varphi = \arccos \frac{q}{2\sqrt{p^3}}$ или $\varphi = \frac{\pi}{2} - \arctg \frac{q}{\sqrt{4p^3 - q^2}}$.

Тем самым частоты фононного спектра выражаются формулой

$$\omega = \sqrt{(\sigma_0 - \gamma_m) / \mu}. \quad (32)$$

Ниже, в табл. 1 и 2 приводятся значения исходных данных для ряда элементов, имеющих ОЦК и ГЦК решетки, на основе которых были произведены расчёты фононных спектров для Na и V при температуре 78 К, для Al и Cu при 0 К, представленных на рис. 1–4.

Таблица 1

Атомная масса μ , параметр решетки a , упругие константы C_{ij} элементов с ОЦК

Вещество	μ , а.е.	a , Å	T , К	C_{11} , ГПа	C_{12} , ГПа	C_{44} , ГПа
Na	22,9897	4,2906	78	8,2	6,8	5,8
			298	7,3	6,2	4,26
V	50,9414	3,0282	78	231,77	119,2	45,23
			298	228,00	119	42,60

Таблица 2

Атомная масса μ , параметр решетки a , упругие константы C_{ij} элементов с ГЦК

Вещество	μ , а.е.	a , Å	T , К	C_{11} , ГПа	C_{12} , ГПа	C_{44} , ГПа
Al	26,98	4,04959	0	122,6	70,8	30,6
			298	107,3	60,9	28,3
Cu	63,55	3,61479	0	176,2	124,9	81,7
			293	168,4	121,4	75,4

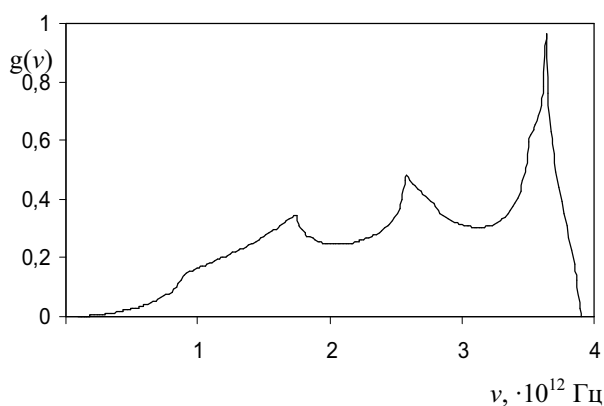


Рис. 1. Фононный спектр Na

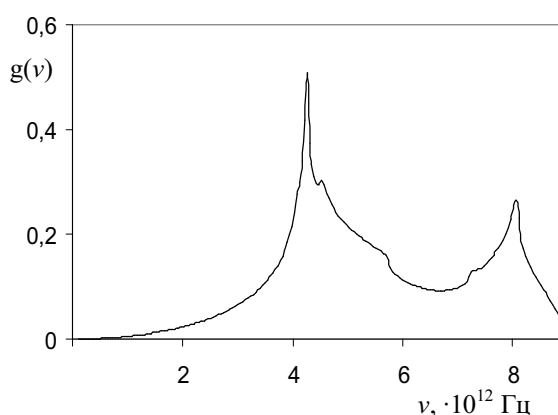


Рис. 2. Фононный спектр V

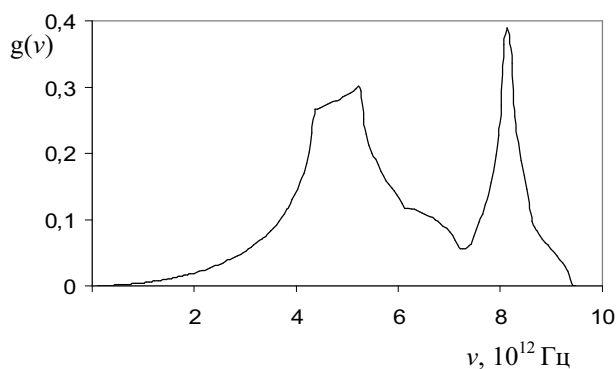


Рис. 3. Фононный спектр Al

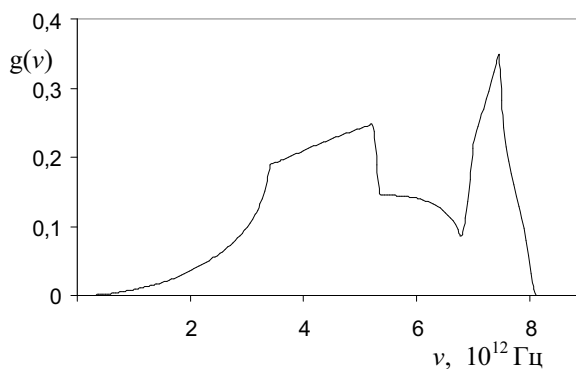


Рис. 4. Фононный спектр Cu

Статья выполнена при поддержке программы ФА по образованию «Развитие научного потенциала высшей школы» (грант РНП 2.1.1.7071).

Литература

1. Холодовский, В.Е. Дисперсионные соотношения для кубических кристаллических решеток в модели диполь-дипольных взаимодействий / В.Е. Холодовский, И.О. Мачихина, Е.А. Кульченков // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2009. – Вып. 12. – № 10(143). – С. 92–99.
2. Холодовский, В.Е. Поток энергии и сила реакции на излучение подвижного диполя / В.Е. Холодовский, И.О. Сергеева // Вестник БГУ. Серия «Естественные и точные науки». – 2005. – Вып. 12. – № 4(273). – С. 266–268.
3. Борн, М. Динамическая теория кристаллических решеток / М. Борн, К. Хуан. – М.: Иностранная литература, 1958. – 488 с.
4. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1978. – 792 с.
5. Свойства элементов: справочник. Ч. 1. Физические свойства / под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976. – 600 с.

Поступила в редакцию 25 марта 2009 г.

LONG-WAVES PRINCIPLE AND PHONON SPECTRA OF CUBIC CRYSTAL LATTICES

In the article the authors obtain and solve a system of equations, describing vibrations of the monoatomic body-centered and face-centered cubic lattices during the force interaction possessing van der Waals nature. They demonstrate that the system allows implement of the long waves principle according to which the equations of crystal lattice vibrations are to resolve themselves into the equations of elastic deformation wave propagation in a crystal as in the continuous medium. The comparison of the received and classical equations allows to show the force constants of the dynamical model in terms of elastic constants of a given substance, and to calculate the phonon spectra of some body-centered and face-centered cubic lattices crystals.

Keywords: dynamic model, dipole, crystal lattice, elastic constants, dispersion relations, dispersion curves, phonon spectrum.

Kholodovsky Vladimir Evgenievich – Cand.Sc.(Physics and Mathematics), Associate Professor of the Mathematical Analysis Department, I.G. Petrovskij Bryansk State University.

Холодовский Владимир Евгеньевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры математического анализа, Брянский государственный университет им. академика И.Г. Петровского.

e-mail: tfbgubry@mail.ru

Machikhina Inna Olegovna – Graduate Student at the Theoretical Physics Department , I.G. Petrovskij Bryansk State University.

Мачихина Инна Олеговна – аспирант кафедры теоретической физики, Брянский государственный университет им. академика И.Г. Петровского.

e-mail: ingibordit@yandex.ru

ФЛИККЕР-ШУМОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ФЛУКТУАЦИЙ ПРОВОДИМОСТИ ПЛЁНОК ПЛАТИНЫ И ПЕРМАЛЛОЯ

А.А. Шульгинов

Исследованы параметры фликкер-шума флуктуаций проводимости металлических плёнок платины и пермаллоя. Выявлены особенности флуктуаций проводимости этих плёнок. Анализ разностных моментов флуктуаций оказался информативным для параметризации шумов и выявления их особенностей у различных образцов.

Ключевые слова: фликкер-шум, спектроскопия, металлические пленки.

Хаотические процессы, такие как флуктуации проводимости металлов, несут информацию о процессах, происходящих в них. Цель данного исследования состояла в том, чтобы выявить особенности флуктуаций проводимости плёночных резисторов из платины и пермаллоя с применением новой методологии – фликкер-шумовой спектроскопии (ФШС), развитой С.Ф. Тимашевым [1]. Эти материалы были выбраны в качестве объектов исследования, поскольку платиновые резисторы используются для определения температуры, а пермаллоевые – для определения напряжённости магнитного поля. Образцы представляли собой тонкие плёнки, напылённые на диэлектрическую подложку и выполненные в форме меандра. Они были изготовлены на предприятиях фирмы «HONEYWELL». Сопротивления образцов ~ 1 кОм.

Экспериментальная установка для исследования флуктуаций проводимости металлических плёнок описана в работе [2]. Установка включала в себя компьютер, оснащённый платой сбора данных, контейнер с исследуемыми образцами, помещённый на дно шахты глубиной 2 м, и контейнер с аккумулятором. Глубина шахты достаточная, чтобы суточные температурные волны не достигали дна. Температура в течение суток изменялась не более чем на $0,3$ °С. Для защиты от электромагнитных помех стенки шахты и контейнер были сделаны из металлов (алюминий, медь). Начало экспериментов 12.04.2008 г., а окончание 15.04.2008 г. Общая длительность записей 63 ч. Средняя частота измерений 26,6 Гц. Флуктуации одновременно регистрировались с обоих образцов. Установка позволяла регистрировать минимальные относительные флуктуации проводимости плёнки $\sim 10^{-7}$.

На начальном этапе обработки были выделены «сингулярности» (скачки и всплески) с помощью критерия Роснера [3, 4]. Учитывались только те «сингулярности», вероятность проявления которых была больше 0,9999. Анализ периодичности появления «сингулярностей» проведён в работе [2]. В данной работе поставлена цель проанализировать мелкомасштабные флуктуации и поэтому эти «сингулярности» были исключены из массивов данных. Кроме того, медленные изменения сопротивления образцов, связанные с дрейфом температуры, также были вычтены.

Вся запись была разбита на массивы $V(t)$ с половинным перекрытием. Каждый такой массив рассматривался как отдельное измерение длительностью $T \approx 1,5$ ч. К дальнейшей обработке данных были применены принципы ФШС, сформулированные в работе [5]. Сущность ФШС состоит в придании информационной значимости корреляционным взаимосвязям, таким как разностные моменты $\Phi^{(p)}(\tau)$ различных порядков p ($p = 2, 3, \dots$):

$$\Phi^{(p)} = \left\langle [V(t) - V(t+\tau)]^p \right\rangle. \quad (1)$$

В работе для анализа применялись разностные моменты только второго порядка ($p = 2$), которые для стационарных процессов могут быть представлены в виде

$$\Phi^{(2)}(\tau) \rightarrow \begin{cases} A \cdot \tau^{2H}, & \text{если } \tau \ll T_1, \\ 2\sigma^2, & \text{если } \tau \gg T_1, \end{cases} \quad \sigma^2 = \langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2, \quad (2)$$

где T_1 – определяемое из $\Phi^{(2)}(\tau)$ время корреляции, параметр H – показатель Хёрста, σ – средне-квадратичное отклонение величины $V(t)$.

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости усреднённого разностного момента $\Phi^{(2)}(\tau)$ от τ для обоих образцов, из которой следует, что для них время корреляции T_1 составляет около 2000 с. Показатель Хёрста в наиболее линейной области графиков – от 10 до 100 с – для пермаллоя составляет 0,01, для платины – 0,13.

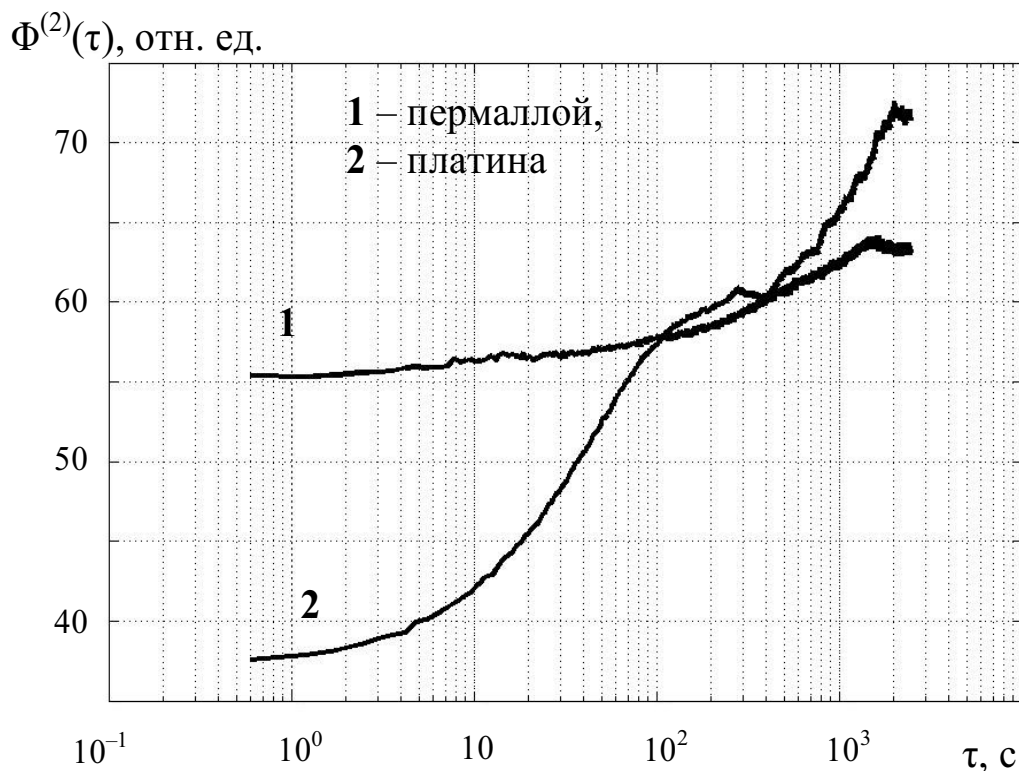


Рис. 1. Зависимость разностного момента $\Phi^{(2)}(\tau)$ для пермаллоя и платины

Кроме того, была определена средняя спектральная мощность флуктуаций проводимости этих образцов (рис. 2). Те же самые массивы данных были подвергнуты Фурье-анализу с использованием сглаживающего окна Блэкмена, которое принимает нулевые значения на границах:

$$w(t) = 0,42 - 0,5 \cdot \cos(2\pi t/T) + 0,08 \cdot \cos(4\pi t/T). \quad (3)$$

Это было необходимо, чтобы разрывы случайных функций $V(t)$ на границах не влияли на спектр. Вид функций спектральной плотности мощности флуктуаций $S(f)$, показанных на рис. 2, является общим для многих случайных процессов. Существует пограничная частота f_0 , выше которой фиксируется найквистовский белый шум. Ниже этой границы наблюдается фликкер-шум. Для пермаллоя $f_0 = 0,01$ Гц, а для платины – 0,03 Гц. Также замечено различие в показателе γ для этих образцов ($S \sim 1/f^\gamma$). Для пермаллоя $\gamma = 1,22$, а для платины – 1,01 в диапазоне частот от 0,001 до 0,01 Гц.

Таким образом, выявлены особенности флуктуаций проводимости пермаллоя и платины. Анализ разностных моментов флуктуаций оказался более информативным для параметризации нестационарных шумов и выявления их особенностей у различных образцов. Методы ФШС могут быть использованы, наряду с Фурье- и вейвлет-анализом, для получения полезной информации об объекте исследования.

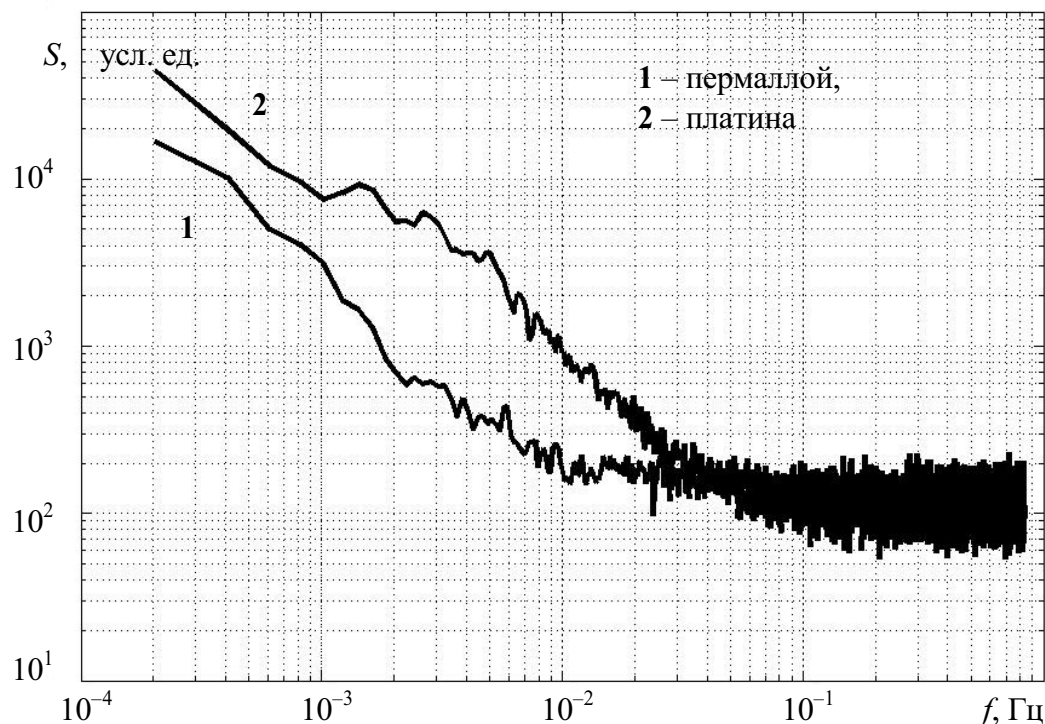


Рис. 2. Спектральная мощность флуктуаций проводимости пермаллоя и платины.

Литература

1. Тимашев, С.Ф. Фликкер-шумовая спектроскопия: информация в хаотических сигналах / С.Ф. Тимашев. – М.: Физматлит, 2007. – 248 с.
2. Шульгинов, А.А. Периодичность инфранизочастотных флуктуаций электропроводности металлических плёнок / А.А. Шульгинов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2006. – Вып. 7. – № 7(62). – 2006. – С. 184–186.
3. Кобзарь, А.И. Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников / А.И. Кобзарь – М.: Физматлит, 2006. – 816 с.
4. Yu, R.C. Quality control of semicontinuous mobility size-fractionated particle number concentration data / R.C. Yu, H.W. Teh, P.A. Jaques, *et. al.* // Atmospheric Environment. – 2004. – V. 38. – P. 3341–3348.
5. Timashev, S.F. Review of flicker noise spectroscopy in electrochemistry / S.F. Timashev, Yu.S. Plyakov // Fluctuations and Noise Letters. – 2007. – V. 7, № 2. – P. R15–R47.

Поступила в редакцию 19 марта 2009 г.

FLICKER-NOISE SPECTROSCOPY OF FLUCTUATION OF PLATINUM FILMS AND PERMALLOY CONDUCTIVITY

The article studies the parameters of flicker-noise of fluctuation of conductivity of platinum metal films and permalloy. The peculiarities of the fluctuation of conductivity of the films are revealed. Analysis of different fluctuation moments proves to be more informative for parametrization of noises and reveal of peculiarities of different samples.

Key words: flicker-noise, spectroscopy, metal films

Shulginov Alexander Anatolievich – Cand.Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Common and Experimental Physics Department, South Ural State University.

Шульгинов Александр Анатольевич – кандидат физико-математических наук, доцент, кафедры общей и экспериментальной физики, Южно-Уральский государственный университет.
e-mail: saa@susu.ac.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 журнала «Вестник ЮУрГУ» серии «Математика. Механика. Физика.»

Россия 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, Южно-Уральский государственный университет, Физический факультет, кафедра ОиТФ, ответственному редактору профессору 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 ссылкой: «Научные исследования», «Издательская деятельность», «Вестник ЮУрГУ», «Серии».

9. Подписной индекс журнала «Вестник ЮУрГУ», серия «Математика. Механика. Физика»: 29211, каталог «Пресса России». Интернет-каталог агентства «Книга-Сервис», подписной индекс: E29211. Периодичность выхода – 2 номера в год.

ВЕСТНИК ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 22 (155) 2009

Серия
«МАТЕМАТИКА. МЕХАНИКА. ФИЗИКА»
Выпуск 1

Редактор Н.М. Лезина

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 22.06.2009. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.

Усл. печ. л. 12,55. Уч.-изд. л. 12,45. Тираж 500 экз. Заказ 233/295.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.