

ҚАРАҒАНДЫ  
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ  
ХАБАРШЫСЫ

ВЕСТНИК

КАРАГАНДИНСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА

ISSN 0142-0843

ФИЗИКА сериясы  
№ 4(60)/2010  
Серия ФИЗИКА

Шілде–тамыз–қыркүйек  
1996 жылдан бастап шығады  
Жылына 4 рет шығады

Июль–август–сентябрь  
Издается с 1996 года  
Выходит 4 раза в год

Собственник РГКП **Карагандинский государственный университет  
имени Е.А.Букетова**

Бас редакторы — Главный редактор

**Е.К.КУБЕЕВ,**

**академик МАН ВШ, д-р юрид. наук, профессор**

*Зам. главного редактора*

М.Ж.Буркеев, д-р хим. наук

*Ответственный секретарь*

Г.Ю.Аманбаева, д-р филол. наук

*Серияның редакция алқасы — Редакционная коллегия серии*

Т.А.Кокетайтеги,

К.К.Кусайынов,

Н.Х.Ибраев,

К.М.Арынгазин,

И.В.Брейдо,

Л.М.Ким,

С.Д.Джуманов,

М.М.Кидибаев,

З.Ж.Жанабаев,

Г.В.Климушева,

С.А.Кумеков,

В.М.Лисицын,

И.А.Огородников,

Г.И.Пилипенко,

С.В.Плотников,

Л.А.Пунг,

М.П.Тонконогов,

А.Ж.Турмухамбетов,

К.Ш.Шункеев,

Л.В.Чиркова,

редактор д-р физ.-мат. наук;

д-р техн. наук;

д-р физ.-мат. наук;

д-р пед. наук;

д-р техн. наук;

д-р физ.-мат. наук

д-р физ.-мат. наук (Узбекистан);

д-р физ.-мат. наук (Кыргызстан);

д-р физ.-мат. наук;

д-р физ.-мат. наук (Украина);

д-р физ.-мат. наук;

д-р физ.-мат. наук (Россия);

д-р физ.-мат. наук (Россия);

д-р физ.-мат. наук (Россия);

д-р физ.-мат. наук;

д-р физ.-мат. наук (Эстония);

д-р техн. наук;

д-р физ.-мат. наук;

д-р физ.-мат. наук;

ответственный секретарь

канд. техн. наук, доцент

Редакторы *Ж.Т.Нұрмұханова*

Редактор *И.Д.Рожнова*

Техн. редактор *А.М.Будник*

Издательство Карагандинского  
государственного университета  
им. Е.А.Букетова

100012, г. Караганда,

ул. Гоголя, 38,

тел., факс: (7212) 51-38-20

e-mail: [izd\\_kargu@mail.ru](mailto:izd_kargu@mail.ru)

Басуға 22.12.2010 ж. қол қойылды.

Пішімі 60×84 1/8.

Офсеттік қағазы.

Көлемі 16,12 б.т.

Таралымы 300 дана.

Бағасы келісім бойынша.

Тапсырыс № 552.

Подписано в печать 22.12.2010 г.

Формат 60×84 1/8.

Бумага офсетная.

Объем 16,12 п.л. Тираж 300 экз.

Цена договорная. Заказ № 552.

Отпечатано в типографии  
издательства КарГУ  
им. Е.А.Букетова

*Адрес редакции:* 100028, г. Караганда, ул. Университетская, 28

Тел.: (7212) 77-03-69 (внутр. 1026); факс: (7212) 77-03-84.

E-mail: [vestnick\\_kargu@ksu.kz](mailto:vestnick_kargu@ksu.kz)

© Карагандинский государственный университет, 2010

Зарегистрирован Министерством культуры, информации и общественного согласия Республики Казахстан.

Регистрационное свидетельство № 1131–Ж от 10.03.2000 г.

## МАЗМҰНЫ

### АЛҚАЛЫҚ БАЯНДАМАЛАР

<i>Кучеренко М.Г.</i> Конфигурациялық параметрлері толқымалы композитті нанокұрылымдарда энергияның квазистатикалық тасымалдануы.....	4
<i>Жанабаев З.Ж., Гревцева Т.Ю., Данегулова Т.Б., Манақов С.М.</i> Хаосты нано-құрылымды жартылай өткізгіштердегі оптикалық үдерістер.....	14
<i>Құсаиынов Қ.</i> Импульстік технологиялар және наноқұрылымды материалдарды алу.....	26
<i>Сәулебеков А.О., Асылбекова С.Н., Махабаева А.Т., Тұрлыбекова Р.С.</i> Мультипольді-цилиндрлік өрістер мысалында зарядталған бөлшектер қозғалысының интегралдық-дифференциалдық теңдеуін шешу.....	35

### КОНДЕНСАЦИЯЛАНҒАН КҮЙДІҢ ФИЗИКАСЫ

<i>Русакова А.В.</i> Жоғарғы энергияны ауыр иондармен сәулелендірудің әр түрлі материалдардың құрылымдарының өзгеруіне әсері.....	41
<i>Балтабеков А.С., Дустаева А., Ким Л.М., Көкөтайтегі Т.Ә.</i> Рекомбинация механизміне калий метафосфаты құрылысының әсері.....	49
<i>Таткеева Г.Г.</i> Көмір метан қатты коспасының ыдырауы.....	55
<i>Тұрсынбаева Ә.К.</i> Тұтқыр ерітінді теориясының кейбір сұрақтары.....	66
<i>Юров В.М.</i> Нанокристалдардың беттік керілуі.....	73

### АСПАПТАР ЖӘНЕ ЭКСПЕРИМЕНТ ТЕХНИКАЛАРЫ

<i>Карташов Д.А., Медетов Н.А., Смирнов Д.И., Орлов Р.С.</i> Рентгендік рефлектограммаларының компьютерлік есептеу өнімділігінің артуы.....	79
<i>Түсінов А.Д.</i> Кванттық нүктелердегі жартылай оптикалық күшейткіштерге арналған поляризациялық таратушылардың сұлбасы.....	87

### ТЕХНИКАЛЫҚ ФИЗИКА

<i>Маусымбаева Ә.Д., Портнов В.С.</i> Барлау геофизикасының энтропийлі модельдері.....	92
<i>Юров В.М., Гученко С.А., Ыбыраев Н.Х.</i> Технологиялық параметрлердің иондық-плазmalıқ композициялық қабыршақтардың қасиеттеріне әсері.....	104

## СОДЕРЖАНИЕ

### ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

<i>Кучеренко М.Г.</i> Квазистатический перенос энергии в композитных наноструктурах с флуктуирующими конфигурационными параметрами.....	4
<i>Жанабаев З.Ж., Гревцева Т.Ю., Данегулова Т.Б., Манаков С.М.</i> Оптические процессы в хаотически наноструктурированных полупроводниках.....	14
<i>Кусаиынов К.</i> Импульсные технологии и получение наноструктурированных материалов..	26
<i>Саулебеков А.О., Асылбекова С.Н., Махабаева А.Т., Турлыбекова Р.С.</i> Решение интегро-дифференциального уравнения движения заряженных частиц на примере мультипольно-цилиндрического поля.....	35

### ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

<i>Русакова А.В.</i> Влияние облучения тяжелыми ионами высоких энергий на структурные изменения различных материалов.....	41
<i>Балтабеков А.С., Дустаева А., Ким Л.М., Көкөтайтегі Т.А.</i> Влияние строения метафосфата калия на механизм рекомбинации.....	49
<i>Таткеева Г.Г.</i> Распад твердого раствора углекислого метана.....	55
<i>Турсунбаева А.К.</i> Некоторые вопросы теории вязкости растворов.....	66
<i>Юров В.М.</i> Поверхностное натяжение нанокристаллов.....	73

### ПРИБОРЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

<i>Карташов Д.А., Медетов Н.А., Смирнов Д.И., Орлов Р.С.</i> Увеличение производительности компьютерных вычислений рентгеновских рефлектограмм.....	79
<i>Түсінов А.Д.</i> Схема поляризованного разнесения для полупроводниковых оптических усилителей на квантовых точках.....	87

### ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

<i>Маусымбаева А.Д., Портнов В.С.</i> Энтропийные модели в разведочной геофизике.....	92
<i>Юров В.М., Гученко С.А., Ибраев Н.Х.</i> Влияние технологических параметров на свойства ионно-плазменных композиционных покрытий.....	104

Тулеуова А.Ш., Бейсенби М.А., Ким Е.Р. Жасанды Жер серігі үлгісіндегі жоғары робастық тұрақтылық әлеуеті бар басқару жүйесін әзірлеу ..... 112

### МЕРЕЙТОЙ ИЕЛЕРІ

Педагогика ғылымдарының докторы, профессор, Қазақстан Педагогика ғылымдары академиясының толық мүшесі Қ.М. Арынғазин 75 жасқа толуына орай ..... 119

Радиофизика және электроника кафедрасының профессоры физика-математика ғылымдарының кандидаты, доцент Қ.Т. Ермағанбетов Е.А.Бөкетов атындағы ҚарМУ-дағы ғылыми-ұстаздық іс-әрекетіне 50 жыл толуына орай .... 121

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР ..... 122

2010 жылғы «Қарағанды университетінің хабаршысында» жарияланған мақалалардың көрсеткіші. «Физика» сериясы ..... 124

Тулеуова А.Ш., Бейсенби М.А., Ким Е.Р. Разработка системы управления с повышенным потенциалом робастной устойчивости на примере искусственного спутника Земли ..... 112

### НАШИ ЮБИЛЯРЫ

К 75-летию со дня рождения доктора педагогических наук, профессора, действительного члена Академии педагогических наук Казахстана К.М.Арынгазина ..... 119

К 50-летию научно-педагогической деятельности в КарГУ им. Е.А.Букетова профессора кафедры радиофизики и электроники кандидата физико-математических наук, доцента К.Т.Ермағанбетова ..... 121

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ ..... 122

Указатель статей, опубликованных в «Вестнике Карагандинского университета» в 2010 году. Серия «Физика» ..... 124

---

# «БЕЙСЫЗЫҚТЫ ЖҮЙЕЛЕРДЕГІ ХАОС ЖӘНЕ РЕТТЕЛГЕН ҚҰРЫЛЫМ. ТЕОРИЯ ЖӘНЕ ТӘЖІРИБЕ» 7-ші ХАЛЫҚАРАЛЫҚ ҒЫЛЫМИ КОНФЕРЕНЦИЯНЫҢ АЛҚАЛЫҚ БАЯНДАМАЛАРЫ

## ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ 7-й МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХАОС И СТРУКТУРЫ В НЕЛИНЕЙНЫХ СИСТЕМАХ. ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ»

УДК 535.37; 539.23

М.Г.Кучеренко

*Оренбургский государственный университет, Центр лазерной и информационной биофизики, Россия  
(e-mail: rphys@mail.osu.ru)*

### **Квазистатический перенос энергии в композитных наноструктурах с флуктуирующими конфигурационными параметрами**

Исследована кинетика безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами, размещенными на макромолекулярной цепи и молекулами на поверхности сферической нанополости (наночастицы). Рассмотрен случай, когда акцепторные центры локализованы на поверхности полости, а донорные молекулы закреплены на сегментах цепи. Произведено построение математической модели, включающей в себя два варианта радиального распределения звеньев полимера: притяжение сегментов к стенкам поры и отталкивание их от стенок с формированием максимума распределения в центре полости. Модель учитывает случайные изменения конформации макромолекулы, которые приводят к модуляции радиуса донор-акцепторного распределения в полости. Смещения донорных сегментов макроцепи подтверждаются независимыми молекулярно-динамическими расчетами. Конформационная динамика фрагментов цепи представлена диффузионным блужданием выделенного звена в окрестности минимума некоторого потенциального поля простой симметрии (сферическая прямоугольная яма, двумерная миграция на сфере, параболическая яма). Посредством введения представления о времязависящей эффективной скорости квазистатического переноса энергии получено выражение для кинетики распада возбужденного донора, совершающего стохастические колебания вместе со звеньями «дрожащей» полимерной цепи, в окружении системы акцепторных молекул. Произведен анализ кинетики в случаях диполь-дипольного и обменного переноса. Отдельно рассмотрен случай инвертированной геометрии, когда донорные центры локализованы на поверхности полости или наночастицы, а акцепторные молекулы закреплены на сегментах цепи.

*Ключевые слова:* безызлучательный, перенос энергии, наночастицы, нанополость, макроцепь, электронное возбуждение, математическая модель, кинетика распада, полимерная цепь, донор, акцептор.

Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между специально введенными в систему молекулами давно используется для зондирования структуры неоднородных сред и нанобъектов искусственного и природного происхождения [1–3], включая биологическое. Характерный радиус  $R_F$  переноса составляет величину 4–5 нм для форстеровского механизма [4], основанного на межмолекулярном диполь-дипольном взаимодействии, и 0,7–1 нм — для обменного, декстерова механизма [5]. И тот и другой масштаб длин оказывается пригодным для измерения расстояний и размеров нанотел. Кинетика затухания люминесцентного сигнала донорных центров позволяет получить информацию о протяженности субъединиц наноструктуры относительно простым способом, если реализован статический режим переноса [6]. Однако в ряде случаев молекулы донора или акцептора, входящие в состав бинарного люминесцентного зонда, способны изменять свое местоположение, затрудняя тем самым оценку пространственного масштаба нанобъекта. В пределе быстрой миграции

молекул бинарный зонд практически перестает «чувствовать» размеры неоднородности структуры, и характерной длиной в этом случае служит лишь эффективный радиус  $R_{eff}$  переноса, параметрически зависящий от коэффициента диффузии реагентов [7–8].

Одной из типичных наносистем является нанополость в твердом пористом образце, на стенках которой адсорбированы полимерные цепи, образующие рыхлую приповерхностную структуру [9–11]. Сопряженным вариантом такой системы является сферическая (цилиндрическая) наночастица в жидком растворе с адсорбированными макромолекулами на ее поверхности [12]. Указанные структуры не представляют собой жестких образований, поскольку звенья макроцепи способны перемещаться в малой пространственной области, с размерами от одного до нескольких ангстрем (внутри полости или вблизи наночастицы). В более редких случаях возможны даже высокоамплитудные сдвиги сегментов при существенных конформационных перестройках макромолекулы. С повышением температуры малоамплитудные смещения звеньев увеличивают свой размах, а крупномасштабные конформационные сдвиги становятся более частыми. Очевидно, что в случае закрепления на цепи молекул бинарного зонда кинетика безызлучательного переноса энергии в донор-акцепторной паре будет зависеть от характера связанного движения звеньев макромолекулы.

### Конформационная динамика лизоцима в нанопорах и вблизи наночастиц с закрепленными на них молекулами-метками

В качестве модельной системы была рассмотрена белковая макромолекула (лизоцим, 129 аминокислотных остатков) в сферической полости адсорбента (оксид алюминия) или вблизи наночастицы (фуллерен C720), с двумя молекулами органических красителей, одна из которых адсорбировалась на сегменте белка (акцептор), а другая (донор) — на поверхности полости или наночастицы. Осуществлялось МД-моделирование конформаций указанной системы при температурах 300 и 600 К (термостат Берендсена, NAMD 2.7, силовое поле CHARMM) на участке траектории 1000 пс из упорядоченной начальной конфигурации. Стартовая позиция акцепторной молекулы (малахитовый зеленый (МЗ)) выбиралась вблизи макромолекулы лизоцима. Донорный центр (родамин 6G (Р6G)) размещался вблизи поверхности оксида алюминия (радиус полости 4,5 нм) или молекулы C720, в последующие моменты наблюдалась его адсорбция. В ходе МД-эксперимента имели место конформационные колебания фрагментов белка, в результате чего изменялось расстояние  $r(t)$  между молекулой МЗ и Р6G. Обработка результатов моделирования заключалась в вычислении расстояния  $r(t)$  между молекулами донор-акцепторной пары на пикосекундном масштабе времен, а также между молекулой МЗ и точкой начального местоположения молекулы Р6G — в случае перемещения донора по поверхности адсорбента. Кроме того, вычислялись два первых момента случайной функции  $r(t)$ : средний радиус  $\bar{r}(t)$  и дисперсия.

#### 1. Внутренняя задача

В результате проведенного МД-моделирования конформационной динамики меченого лизоцима в сферической нанопоре адсорбента из оксида алюминия сформирована картина временных модуляций размера  $r(t)$  донор-акцепторной пары молекул красителей, представленная на рисунке 1. При температуре 300 К (рис. 1) амплитуда модуляций  $\delta r(t)$  достигала значений 0,3 нм, тогда как среднеквадратичное отклонение составляло лишь  $\sigma = 0,061$  нм.

Однако с увеличением температуры до 600 К наблюдался рост амплитуды флуктуаций  $\delta r(t)$ , вплоть до 1 нм, при увеличившемся среднеквадратичном отклонении  $\sigma = 0,23$  нм. Кроме того, на начальном участке до 100 пс характерны еще более существенные конформационные изменения макромолекулы, связанные с неравновесной стартовой конфигурацией белка и тепловой активацией переходов в нем. Именно они обусловили изменение среднего расстояния  $\bar{r}(t)$  до значения 3,57 нм при  $T = 600$  К. Очевидно, что наблюдаемые высокоамплитудные флуктуации геометрических характеристик системы являются серьезным основанием для учета стохастических осцилляций акцептирующих сегментов полимерной цепи при создании кинетической модели межмолекулярного безызлучательного переноса энергии в наноструктурах рассматриваемого типа. Выбор внутримолекулярных потенциалов исключал разрывы связей в молекулах не только при 600 К, но и при более высоких температурах.

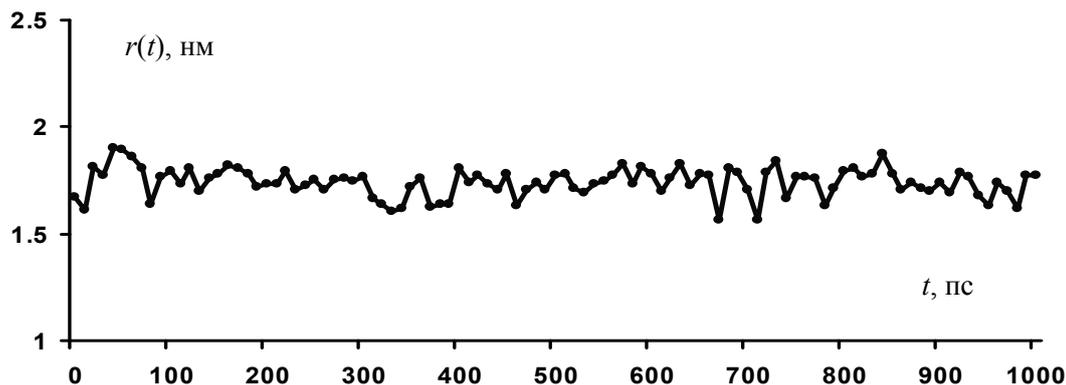


Рисунок 1. Временная зависимость расстояния  $r(t)$  между молекулой МЗ, связанной с сегментом лизоцима, и молекулой Р6G, локализованной на поверхности полости оксидного адсорбента. На временном участке 100–1000 пс среднее значение расстояния  $\bar{r}(t) = 1,74$  нм, среднеквадратичное отклонение  $\sigma = 0,061$  нм.  $T = 300$  К

## 2. Внешняя задача

Лизоцим с молекулой МЗ, связанной макроцепью, размещался в клубковой стартовой конформации вблизи поверхности фуллерена C720 (диаметр около 2,5 нм), с адсорбированной на его поверхности молекулой Р6G (рис. 2). Как и в предыдущем случае внутрислоистой структуры, было проведено МД-моделирование конформационной динамики макроцепи при температурах 300 и 600 К (термостат Берендсена, NAMD 2.7, силовое поле CHARMM) на участке траектории 2000 пс из квазиравновесной начальной конфигурации белково-фуллеренового кластера.

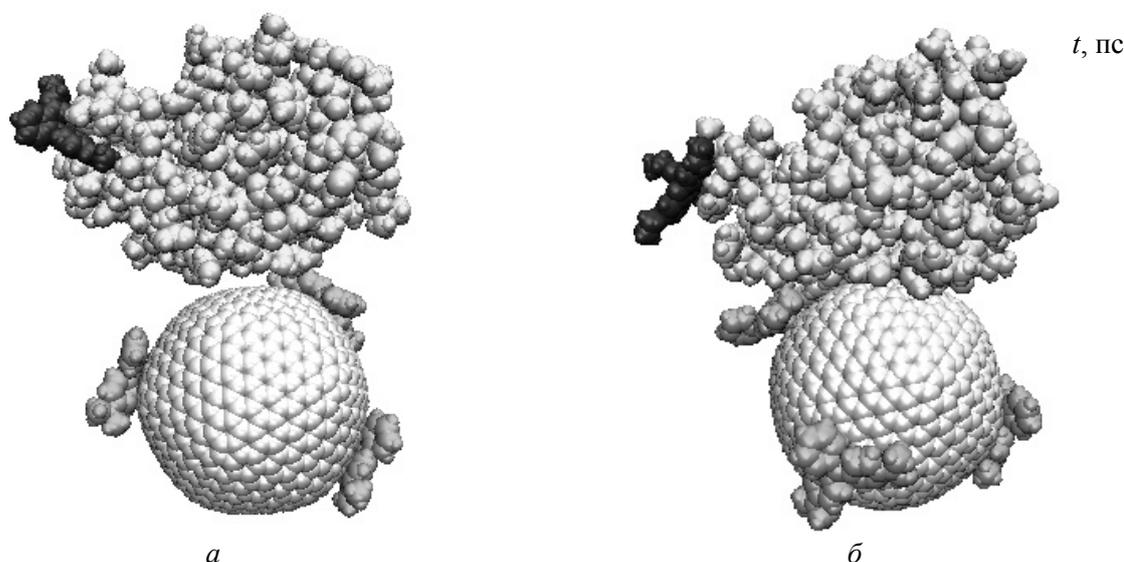


Рисунок 2. Лизоцим в равновесной конформации, с адсорбированной на макромолекулярной цепи молекулой родамина 6G и тремя молекулами красителя (малахитовый зеленый) вблизи поверхности фуллерена C720 спустя 2 нс от начала моделирования: при температуре 300 К (а) и 400 К (б)

Картина временных модуляций размера  $r(t)$  донор-акцепторной пары молекул красителей в кластере лизоцим-фуллерен аналогична рисунку 1. При температуре 300 К амплитуда модуляций  $\delta r(t)$  достигала значений 0,25 нм, а среднеквадратичное отклонение составляло лишь  $\sigma = 0,061$  нм. Крупномасштабные флуктуации размера пары МЗ-Р6G, наблюдаемые на начальном и конечном участках траектории, связаны с перемещениями больших фрагментов макроцепи белка и/или молекулы красителя на фуллерене. При увеличении температуры до 600 К наблюдался рост амплитуды

флуктуаций  $\delta r(t)$ , вплоть до 2 нм и выше, при соответственно возросшем среднеквадратичном отклонении  $\sigma = 0,6$  нм. Следует констатировать более масштабные конформационные изменения макромолекулы для кластерной геометрии, по сравнению со случаем внутрисферической структуры. Таким образом, флуктуации расстояния  $r(t)$  между молекулами в нанокластере белок-фуллерен могут оказывать влияние на кинетический режим дистанционного переноса энергии электронного возбуждения, если учесть, что скорость такого переноса имеет сильную дистанционную зависимость, особенно в случае обменного механизма.

### Кинетика квазистатического переноса при подвижном акцепторе в нанопорах

Для разработки математической модели квазистатического переноса энергии в полимерсодержащих пористых материалах будем рассматривать случай, когда возбужденные донорные центры размещены на поверхности сферической нанопоры (рис. 3), радиусом  $R$  от нескольких десятков до нескольких сотен ангстрем. Звенья полимерной цепи, внедренной в полость, могут либо адсорбироваться ее стенками, либо концентрироваться в центральной части поры, в зависимости от характера взаимодействия между атомами адсорбента и полимера. Мы рассмотрим оба варианта радиального распределения звеньев и установим, в каком случае конформационная подвижность сегментов полимера будет оказывать более существенное влияние на процесс тушения доноров. Акцепторные молекулы предполагаются жестко связанными со звеньями макроцепи, либо, в другом варианте, сегменты полимера сами являются тушителями возбуждений.

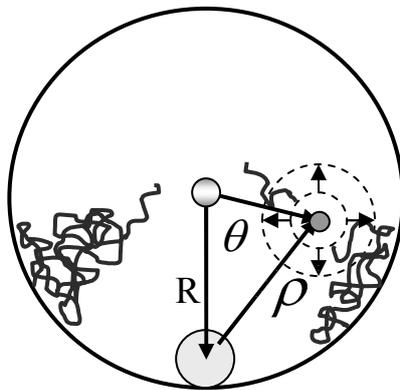


Рисунок 3. Размещение донорных молекул на поверхности сферической нанопоры и подвижных акцепторных сегментов на полимерных цепях. Стрелками на пунктирной окружности показаны направления смещения молекулы-тушителя, приводящего к изменению межмолекулярного расстояния в донор-акцепторной паре

В случае учета флуктуационных смещений тушителей относительно их равновесных положений наблюдаемая  $3d$ -кинетика квазистатической дезактивации доноров будет определяться выражением

$$n_D(t) = n_0 \exp \left[ -\frac{t}{\tau_D} - N_A \int_0^R \int_0^\pi f(r) \left[ 1 - \exp \left( -\int_0^t U_{eff}(\rho, t') dt' \right) \right] 2\pi r^2 \sin \theta dr d\theta \right]; \quad (1)$$

$$\rho = \sqrt{R^2 + r^2 - 2Rr \cos \theta}, \quad \int_{V_R} f(r) 4\pi r^2 dr = 1, \quad 0 \leq \rho \leq 2R.$$

Здесь функция  $f(r)$  — радиальное, нормированное на 1 распределение звеньев макроцепи в сферической поре;  $U(\rho)$  — скорость ( $\text{с}^{-1}$ ) переноса энергии в донор-акцепторной паре;  $N_A f(r) = n_A(r)$  — радиальное распределение концентрации акцепторов. При форстеровском переносе энергии по диполь-дипольному механизму  $U(r) = U_0 (R_F/r)^6$ , а по обменному механизму [5]  $U(r) = U_0 \exp[-2(r-r_0)/L]$ . Параметр  $L$  представляет собой характерный масштаб перекрытия электронных оболочек взаимодействующих молекул и имеет величину  $\sim 0,1$  нм;  $r_0$  — минимальный радиус донор-акцепторной пары.

Конфигурации реагентов вначале статичны, поэтому первичная кинетическая стадия тушения представляет собой статическое тушение возбуждений приповерхностного слоя неоднородно распределенными по радиусу пары акцепторами.

Будем учитывать, далее, случайные смещения акцептора, происходящие вместе со звеньями цепи, т.е. конформационными переходами макромолекулы. Такие перемещения представляют собой случайное блуждание в потенциале  $V(r)$ , форма которого может быть аппроксимирована кривой с двумя минимумами (двумный потенциал, наиболее общий случай), либо параболой, или даже прямоугольной потенциальной ямой (простейшая модель).

Тогда для функции  $g(r, \rho, \vartheta; t)$  плотности донор-акцепторного распределения в полимерном опущенном слое можем записать уравнение Фоккера-Планка, дополненное реакционным слагаемым  $U(|\rho + r|)g(r, \rho, \vartheta; t)$ , учитывающим передачу энергии от донорной молекулы на поверхности к акцепторам во внутренних слоях  $r \leq R$  «опущенного» покрова:

$$\frac{\partial}{\partial t} g(r, \rho, \vartheta; t) = -U(|\rho + r|)g(r, \rho, \vartheta; t) + D \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left[ \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{k_B T} \left( \frac{\partial V(r)}{\partial r} \right) \right] + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right\} g(r, \rho, \vartheta; t). \quad (2)$$

Здесь  $D$  — коэффициент диффузии акцептора, находящегося на полимерной цепи («коэффициент диффузии» звеньев макроцепи в поле  $V(r)$ );  $k_B, T$  — постоянная Больцмана и температура.

*Метод эффективной скорости переноса*

Решение уравнения (2) в общем виде для произвольных функций  $V(r)$  и  $U(\rho)$  сопряжено с большими трудностями, поэтому для практических применений имеет смысл построить приближенный вариант теории, который использовал бы концепцию квазистатического тушения с учетом смещений звеньев относительно их равновесных положений. В приближенном подходе, тем не менее, достаточно корректно учитываются диффузионные флуктуации позиционирования акцептора. Для этого вводится эффективная скорость  $U_{eff}(\rho, t)$  квазистатического дистанционного переноса энергии следующим соотношением:

$$U_{eff}(\rho, t) = \int_0^{r_m} U(|\rho + r|) g_0(r, t) 2\pi r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta. \quad (3)$$

Подынтегральная функция  $g_0(r, t)$  плотности распределения в (3) получается как решение уравнения (2) в пренебрежении первым (реакционным) слагаемым  $-U(|\rho + r|)g(r, \rho, \vartheta; t)$  правой части (2). В таком подходе плотность распределения  $g(r, \rho, \vartheta; t)$  становится функцией нулевого приближения  $g(r, \rho, \vartheta; t) \rightarrow g_0(r, t)$ , при этом плотность  $g_0(r, t)$  утрачивает зависимость от аргументов — пространственных координат  $\rho, \vartheta$ . Само выражение (3) становится формулой первого приближения по скорости  $U(\rho)$  реагирования.

Тогда из уравнения  $\dot{P}(\rho, t) = -U_{eff}(\rho, t)P(\rho, t)$  для вероятности  $P(\rho, t)$  отсутствия переноса в донор-акцепторной паре радиуса  $\rho$  к моменту времени  $t$  получаем

$$P(\rho, t) = \exp \left[ - \int_0^t U_{eff}(\rho, t') dt' \right]. \quad (4)$$

Представление кинетики дистанционного тушения посредством введения эффективной скорости  $U_{eff}(\rho, t)$  переноса, учитывающей стохастические изменения конфигураций без изменения размера донор-акцепторной пары, по сути, было использовано нами ранее в ряде работ для описания квазистатического тушения *вращающимися акцептором*.

В случае выбора потенциала в виде сферически симметричной прямоугольной ямы

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r < r_m, \\ \infty, & r \geq r_m, \end{cases}$$

где  $r_m$  — амплитуда смещения акцептора, оно должно удовлетворять граничному условию  $\partial g_0(r, t) / \partial r |_{r=r_m} = 0$ . Тогда это решение принимает следующий вид:

$$g_0(r, t) = \frac{3}{4\pi r_m^3} \left[ 1 + \frac{2}{3} \sum_{k=1}^{\infty} (1 + \lambda_k^2 r_m^2) \frac{\sin(\lambda_k r)}{\lambda_k r} \exp(-\lambda_k^2 D t) \right], \quad (5)$$

где  $\lambda_k$  — положительные корни уравнения  $\text{tg}(\lambda_k r_m) = \lambda_k r_m$ . Выполняя интегрирование в (3) по углу  $\vartheta$ , получаем:

$$U_{eff}(\rho, t) = 4\pi \int_0^{r_m} U_0 \left( \frac{R_f}{\rho} \right)^6 \frac{[1 + (r/\rho)^2]}{[1 - (r/\rho)^2]^4} g_0(r, t) r^2 dr. \quad (6)$$

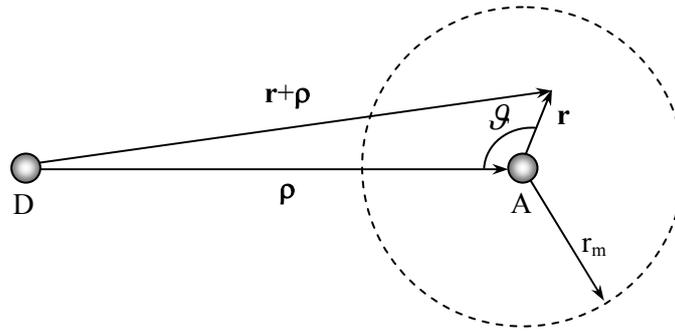


Рисунок 4. Взаимное расположение молекул донора и акцептора с учетом смещения молекулы акцептора вследствие конформационных переходов макроцепи

Интеграл (3) вычисляется аналитически для обоих (диполь-дипольного и обменного) механизмов передачи энергии. Однако при малых значениях  $r_m / \rho$  скорость  $U_{eff}(\rho, t)$  достаточно записать с точностью до членов порядка  $(r_m / \rho)^2$ :

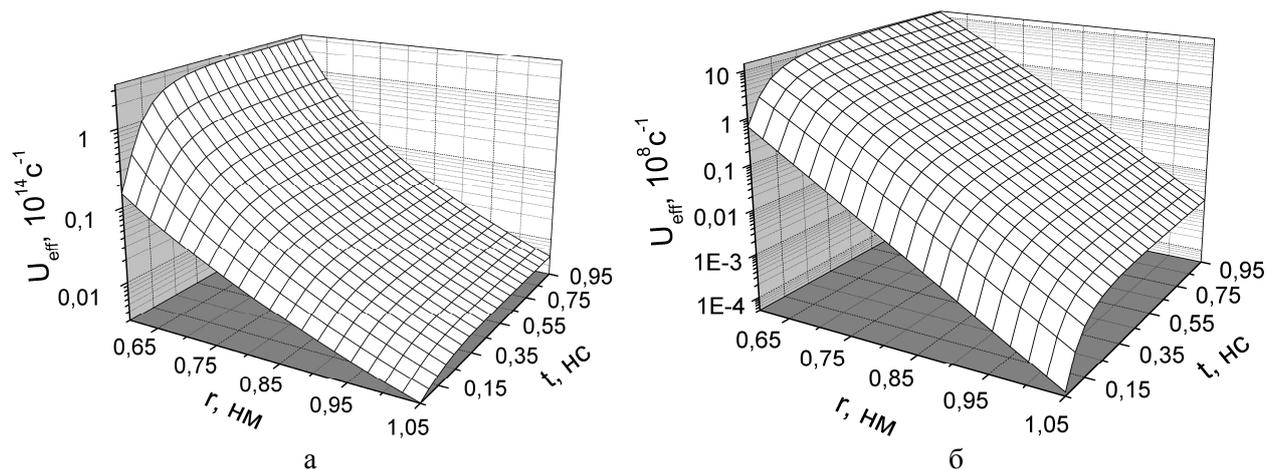
$$U_{eff}(\rho, t) = U_0 \left( \frac{R_f}{\rho} \right)^6 \left[ 1 + 3 \left( \frac{r_m}{\rho} \right)^2 + 20 \sum_{k=1}^{\infty} (1 + \lambda_k^2 r_m^2) \frac{\cos \lambda_k r_m}{(\lambda_k \rho)^2} \exp(-\lambda_k^2 D t) \right]. \quad (7)$$

На рисунке 5 изображены пространственно-временные зависимости эффективной скорости переноса энергии, из которых видны различия  $U_{eff}$  для разных механизмов передачи энергии. Количественное различие составляет несколько порядков, так как для указанных расстояний скорость передачи энергии по индуктивно-резонансному механизму намного превышает скорость передачи по обменному механизму. В обоих случаях с ростом времени  $U_{eff}$  увеличивается, стремясь к постоянной величине  $U_{eff}(\rho)$ , по мере установления равновесного распределения  $g_0(r, t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} g_0^{eq}(r)$ .

Причем, если в случае индуктивно-резонансного переноса статическая и эффективная скорости переноса имеют одинаковый порядок величины, то для случая обменного механизма переноса эффективная скорость превышает скорость статического переноса более чем на порядок.

На рисунке 6 приведены пространственно-временные зависимости вероятности  $P(\rho, t)$ , из которых видна более быстрая передача энергии в случае индуктивно-резонансного механизма. На расстояниях 1 нм от донора акцепторы переходят в возбужденное состояние уже через время порядка 1 нс. При обменном механизме акцепторы остаются в основном состоянии, при том же расстоянии от донора даже через время порядка 1 мкс.

Как видно из рисунка 7, зависимость кинетики дезактивации донора от коэффициента ограниченной диффузии сегментов макроцепи проявляется в наносекундной области времен. При таких параметрах задачи влияние смещений акцептора на перенос энергии по Форстеру пренебрежимо мало.



Значения параметров модели:  $U_0 = 10^8 \text{ c}^{-1}$ ,  $R_F = 4 \text{ нм}$ ,  $r_0 = 0,5 \text{ нм}$ ,  $L = 0,1 \text{ нм}$ ,  $r_m = 0,5 \text{ нм}$ ,  $D = 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$

Рисунок 5. Пространственно-временные зависимости эффективной скорости переноса энергии в случае индуктивно-резонансного механизма (а) и обменного механизма (б)

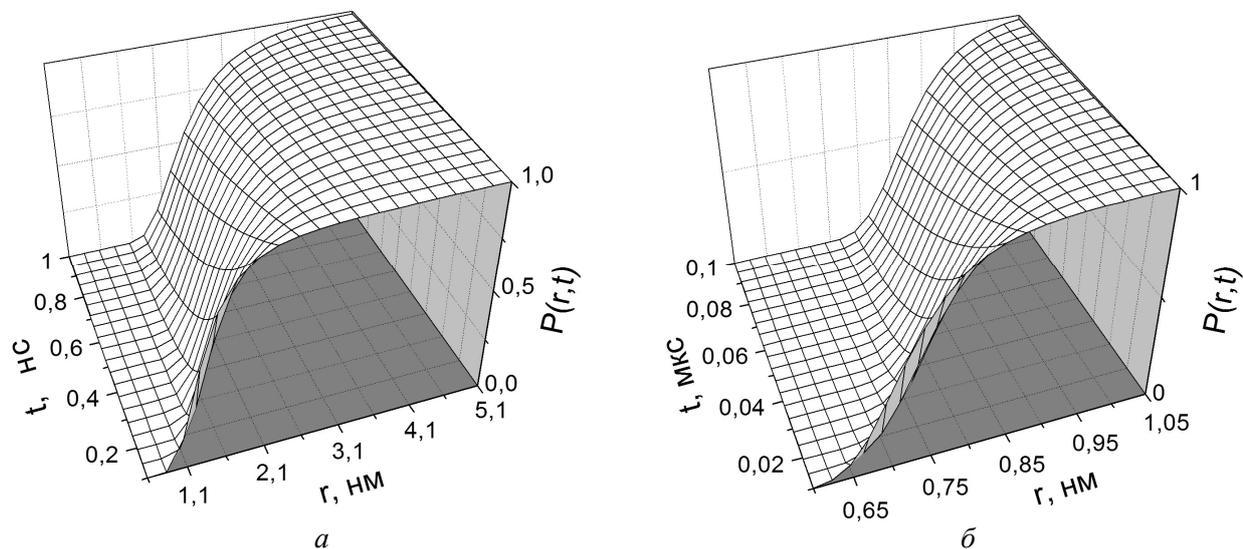


Рисунок 6. Пространственно-временные зависимости вероятности отсутствия переноса с донорного центра в случае индуктивно-резонансного (а) и обменного (б) механизма

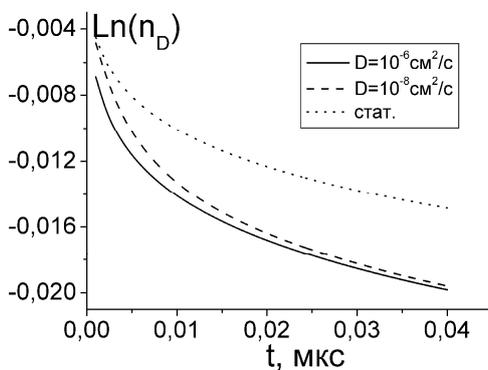


Рисунок 7. Графики временных зависимостей плотности донорных возбуждений  $n_D(t)$  при различных коэффициентах диффузии центров тушения в случае обменного механизма переноса энергии при следующих параметрах: радиус зоны смещения акцептора  $r_m = 0,2 \text{ нм}$ ;  $U_0 = 10^{10} \text{ c}^{-1}$ ; число акцепторов вблизи наночастицы  $N_A = 10$ ; радиус наночастицы  $R = 5 \text{ нм}$

### Кинетика квазистатистического переноса при подвижном акцепторе в опущенном полимерном слое у поверхности наночастицы

В случае «внешней» задачи кинетика дезактивации донорных центров на поверхности сферической наночастицы с полимерными цепями, содержащими акцепторные сегменты, дается формулой

$$n_D(t) = n_0 \exp \left[ -\frac{t}{\tau_D} - 2\pi N_A \int_R^{\infty} \int_0^{\theta_0} f(r') \left[ 1 - \exp \left( -\int_0^t U_{eff}(r, t') dt' \right) \right] r'^2 dr' \sin \theta d\theta \right], \quad (8)$$

$$r^2 = R^2 + r'^2 - 2Rr' \cos \theta, \quad \cos \theta_0 = R/r'.$$

Геометрия задачи представлена на рисунке 8. Функция распределения звеньев в случае сферической частицы определяется следующими выражениями [12]:

$$f(r) = \psi^2(r), \quad \exp[-2q(r_c - R)] = 1 - \frac{a^2 k T q}{3\alpha},$$

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{A}{r} (e^{-qr} - e^{-2qR} e^{qr}), & R < r < r_c, \\ \frac{A}{r} (1 - e^{-2qR} e^{2qr_0}) e^{-qr}, & r > r_c, \end{cases}$$

где  $A$  — нормировочная постоянная.

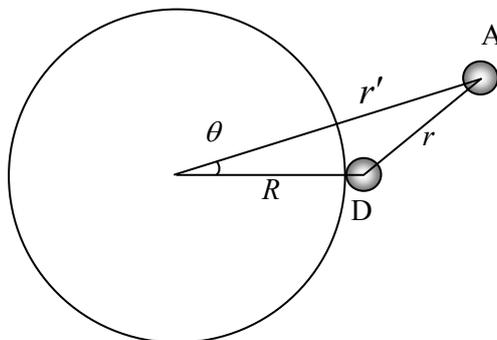
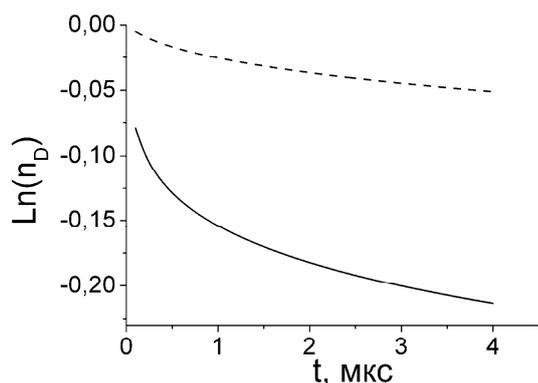


Рисунок 8. Относительное расположение молекул донора и акцептора на поверхности сферической наночастицы



Параметры модели: коэффициент диффузии  $D = 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, радиус частицы  $R = 5$  нм, число молекул акцептора  $N_A = 100$ ,  $\tau_D = 1$  мс

Рисунок 9. Временные зависимости логарифма концентрации доноров в случае обменного механизма с учетом (сплошная кривая) и без учета (штриховая кривая) случайных смещений акцептора

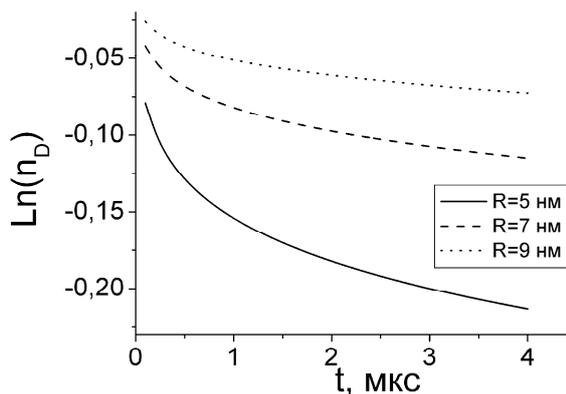


Рисунок 10. Временные зависимости логарифма концентрации доноров в случае обменного механизма передачи энергии для разных радиусов наночастиц

Результаты расчетов временной зависимости концентрации доноров, высаженных на поверхность сферической частицы, приведены на рисунке 9, из которого видно ускорение тушения люминесценции донора при учете смещения акцепторов вследствие конформационных переходов в макромолекуле. Важно отметить неэкспоненциальный характер временной зависимости, обусловленный слагаемым, отвечающим за квазистатическое тушение, в кинетическом уравнении (2). Расчеты показывают слабую зависимость кинетики люминесценции донора от коэффициента диффузии акцептора, находящегося на полимерной цепи.

На рисунке 10 изображены временные зависимости кинетики тушения доноров при обменном взаимодействии с акцепторами для сферических наночастиц разного радиуса. Параметры модели такие же, как для рисунка 9. Рисунок 10 показывает, что с ростом радиуса наночастицы тушение доноров происходит медленнее. Это связано с тем обстоятельством, что при неизменном количестве акцепторов  $N_A$  на полимерной цепи, после ее адсорбции на наночастице меньшего радиуса, концентрация акцепторов получается выше, чем при адсорбции на наночастице большего радиуса.

В случае наночастицы цилиндрической формы кинетика распада донорных центров на ее поверхности принимает вид

$$n_D(t) = n_0 \exp \left[ -\frac{t}{\tau_D} - N_A \int_{R-\infty}^{\infty} \int_{-\theta_0}^{\theta_0} f(r') \left( 1 - \exp \left( -\int_0^t U_{eff}(r, \tau) d\tau \right) \right) r' dr' dz d\theta \right],$$

где  $r^2 = r'^2 + R^2 - 2Rr' \cos \varphi + z^2$ ,  $\cos \theta_0 = R/r'$  и распределение звеньев определяется функцией вида [12]

$$\psi(r) = \begin{cases} A \left[ I_0(qr) - K_0(qr) \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} \right], & R \leq r \leq r_0, \\ AK_0(qr) \left[ \frac{I_0(qr_0)}{K_0(qr_0)} - \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} \right], & r \geq r_0, \end{cases} \quad I_0(qr_0)K_0(qr_0) = \frac{a^2 kT}{6\alpha r_0} + K_0^2(qr_0) \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)}.$$

Работа выполнена благодаря поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-02-99035-р\_офи), а также Министерства образования и науки России (задание Рособразования № 1.3.06).

## References

- 1 *Lakovich J.* Principles of fluorescence spectroscopy. — М.: World, 1986. — 496 p.
- 2 *Sekackii S.K., Letokhov V.S.* Scanning optical microscopy with nanometer resolution resonant excitation fluorescence of the samples from the single-atom excited center // *Pis'ma Zh.* — 1996. — Vol. 63. — No. 5. — P. 311–315.
- 3 *Day Richard N., Periasamy Ammasi, Schaufele Fred* Fluorescence Resonance Energy Transfer Microscopy of Localized Protein Interactions in the Living Cell Nucleus // *Methods.* — 2001. — Vol. 25. — P. 4–18.
- 4 *Forster Th.* // *Ann. Phys.* — 1948. — Vol. 2. — No. 1–2. — P. 55–75.
- 5 *Dexter D.L.* A theory of sensitized luminescence in solids // *J. Chem. Phys.* — 1953. — Vol. 21. — No. 5. — P. 836–850.
- 6 *Ermolaev V.L., Bodunov E.N., Sveshnikova E.B., Shakhverdov T.A.* Nonradiative energy transfer of electronic excitation. — L.: Science, 1977. — 311 p.
- 7 *Agranovich V.M., Galanin M.D.* Electronic excitation energy transfer in condensed matters. — М.: Science, 1978. — 384 p.
- 8 *Yokota M., Tanimoto A.J.* *Phys. Soc. Japan.* — 1967. — Vol. 22. — P. 779.
- 9 *Kucherenko M.G., Rusinov A.P., Chmereva T.M., Kislov D.A., Ignatiev A.A., Kruchinin N.Ju.* Kinetics of photoreactions in the regular porous nanostructure with a cylindrical cell filled by aktivators containing macromolecules // *Optics and Spectroscopy.* — 2009. — Vol. 107. — No. 3. — P. 510–516.
- 10 *Kucherenko M.G., Izmodenova S.V., Kruchinin N.Yu., Chmereva T.M.* Change in the Kinetics of Delayed Annihilation Fluorescence During Rearrangement of Polymer-Chain Structure in a Nanocavity of a Solid Adsorbent // *High Energy Chemistry.* — 2009. — Vol. 43. — No. 7. — P. 592–598.
- 11 *Kucherenko M.G., Chmereva T.M., Izmodenova S.V., Kruchinin N.Ju.* Influence of the structure of the polymer chain in oxygen containing nanocavities of porous media on the kinetics of annihilation delayed fluorescence of dyes // *Mater. International Conf. «Photonics of molecular nanostructures».* — Orenburg: OSU, 2009. — P. 26–28.
- 12 *Kucherenko M.G., Izmodenova S.V., Kruchinin N.Ju.* The kinetics of bimolecular diffusion-controlled photoreactions in the surface layer of nanoparticles // *Mater. International. Conf. «Photonics of molecular nanostructures».* — Orenburg: OSU, 2009. — P. 29–31.

М.Г.Кучеренко

**Конфигурациялық параметрлері толқымалы композитті нанокұрылымдарда энергияның квазистатикалық тасымалдануы**

Сфера пішіндес наноқуыстың бетінде не макромолекулалар тізбегінде орналасқан молекулалар электрондарының қозған күйлеріне сәйкесті энергияны тасымалдау кинетикасы зерттелген. Берен молекулалар макромолекулалар тізбегі сегментінде, ал алаған молекулалар наноқуыстың бетінде орналасқан деп есептелінген. Полимер тізбегінің екі түрлі орналасу жағдайлары: макромолекулалар тізбегі сегменті макронаноқуысқа тартылады не наноқуыстың беттерінен тебіліп оның центрінде орналасады деп санап, математикалық үлгілер жасалды, сәйкес теңдеулер шешілді. Макромолекуланың конфигурациясы кездейсоқ өзгеруі наноқуыстағы берен және алаған қоспалар орналасқан төңіректің радиусының өзгеруіне әкелетіндігі ескерілген. Фрагменттердің конфигурациялық динамикасы қарапайым потенциалдың (сфера пішіндес тікбұрышты шұңқыр, сферадағы екіөлшемді ауытқу, парабола пішіндес шұңқыр) минимумы маңында макромолекулалар тізбегі бөлігінің диффузиясымен бейнеленген. Алаған қоспалардың қоршауында полимер тізбегінің діріл қағушы бөлігімен қоса тербелістегі қозған күйдегі берен қоспаның ыдырау кинетикасын сипаттау үшін энергияның тасымалдануының уақытқа тәуелді квазистатикалық орташа жылдамдығы ұғымы енгізілген. Диполь-диполь әсерлесуі әсерінен пайда болатын тасымалдану мен алмасу арқылы әсерлесу нәтижесінде жүретін тасымалдану құбылыстары талданған. Берен қоспалардың наноқуыстың бетінде, ал алаған молекулалардың макромолекулалар тізбегінде орналасқан жағдайы да жеке талданған.

M.G.Kucherenko

**Quasistatic energy transfer on composited nanostructures with fluctuated configuration parameters**

In this work we have compared the kinetic regimes of energy transfer bimolecular reactions in nanopores of different shapes containing macrochains with activated reaction centers for cases of different density distributions of chain units along the radius. We take into account an inhomogeneous distribution of polymer chain links and restricted random displacements of reaction centers. In addition, molecular dynamics simulation of the formation of the radial density profile of the species of a 70-unit lysozyme segment was performed for the purpose of comparison with the model analytical relationships. We have shown that the detailed description of the kinetics of bimolecular reactions proceeding in nanosystems with the aforementioned structure requires that the formed radial profile of polymer units and, hence, the profile of reaction centers, should be taken into account in an explicit form. Conformation dynamics of the adsorbed macrochain was presented by randomly walk in an effective potential  $V(r)$  with simplest symmetry. Thus, a change in the radial distribution of the density of macrochain units and random displacements of links entails the appearance of the corresponding response in the kinetic regime of the bimolecular reaction in the nanopore, with the character of the response being sensitive not only to the size of the nanoreactor but also to its form.

З.Ж.Жанабаев, Т.Ю.Гревцева, Т.Б.Данегулова, С.М.Манаков

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы (e-mail: mptl@list.ru)

## Оптические процессы в хаотически наноструктурированных полупроводниках

На основе квантовой формы флуктуационно-диссипационной теоремы и уравнения фрактальной эволюции концентрации носителей зарядов, получены спектры оптического поглощения, отражения и пропускания, описан процесс локализации света в среде. Флуктуации определены в виде неравновесных функций плотности распределения электронов. Диссипация задана через равновесное распределение фотонов. Распределение концентраций электронов, дырок, кластеров частиц описано системой дифференциальных уравнений. Отмечено, что теория учитывает фононные, экситонные механизмы оптических переходов, наблюдаемых в эксперименте. Показано, что теория позволяет описать спектры аморфных, пористых, хаотических наноструктурированных полупроводников.

*Ключевые слова:* квантовая форма, флуктуационно-диссипационная теорема, уравнение фрактальной эволюции, оптическое поглощение, пропускание, отражение, спектр, наноструктурированные полупроводники.

### Введение

Наноструктурированные полупроводники являются перспективным материалом для целей создания быстродействующей вычислительной техники, эффективных устройств оптоэлектроники, фотоники. Главными особенностями таких материалов являются сравнимость их характерных размеров с длиной волны де Бройля и сопутствующие этому квантоворазмерные эффекты, многообразие электронных и фононных состояний, обусловленные их структурностью (пористостью и фрактальностью), локальный характер электронного поля в них. Для учета указанных особенностей в общем виде наши исследования основаны на следующих новых положениях.

Длина волны света сравнима с характерными размерами наноструктур, поэтому обычное приближение среднего эффективного поля для наших целей неприемлемо. Наноструктуры являются фрактальными объектами, и уравнения для эволюции физических величин содержат дробные размерности. Энергия возбуждения среды (сумма ширины энергетической запрещенной зоны и энергии связи экситона) считается фрактальной мерой, зависящей от энергии падающего фотона.

Коэффициенты отражения, поглощения, пропускания света определяются из системы уравнений квантовой формы флуктуационно-диссипационного соотношения и фрактальной эволюции концентрации носителей зарядов. Флуктуациям физических величин соответствуют корреляции носителей заряда, а диссипация задана равновесным распределением фотонов.

Теория описывает экспериментальные спектры фотолюминесценции квантовых точек в полупроводниках, спектры поглощения, отражения, пористого кремния, окисленного пористого кремния, пористого фосфида галлия, пористого оксида алюминия. Теория предсказывает условия локализации света в хаотически наноструктурированных средах. При этом коэффициенты поглощения, отражения света минимальные, а время пребывания фотона в среде максимальное. Различный характер зависимости оптических процессов от энергии падающего фотона учитывается фрактальностью пространства волновых чисел, т.е. непрямоzonностью энергетической щели.

### Теоретические основы исследований

#### 1. Температурная зависимость энергетической ширины запрещенной зоны

Изменение энергетической ширины запрещенной зоны при изменении температуры связано с двумя эффектами: термическим расширением кристаллической решетки кристалла и рекомбинацией электрона с дыркой с участием кванта теплового излучения — фонона. У большинства полупроводников значение ширины запрещенной зоны  $E_g$  уменьшается с ростом температуры [1–3].

Линейно-квадратичное эмпирическое соотношение, предложенное в [4], широко используется для описания зависимости ширины запрещенной зоны от температуры  $E_g(T)$ :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha_1 T^2}{\alpha_2 + T}, \quad (1)$$

где  $E_g(0)$  — ширина запрещенной зоны при нулевой температуре,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — эмпирические постоянные, не имеющие конкретного физического смысла. В ряде случаев коэффициенты  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  получаются отрицательными, что вообще затрудняет физическое описание зависимости.

Следующая формула описывает изменение ширины запрещенной зоны на основе фононной статистики кристалла [5]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{A}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}, \quad (2)$$

где  $A$  — параметр, зависящий от макроскопических свойств кристалла;  $\hbar\omega$  — энергия продольных оптических фононов.

В [6] предложено, что можно учесть все эффекты, обусловленные колебанием решетки, которые влияют на уменьшение ширины щели при возрастании температуры, и можно связать их одним параметром — изменением частоты фононов. Если  $q$  — волновой вектор фонона, то суммирование проводится по всем значениям  $q$  и по всем ветвям. Таким образом, ширина запрещенной зоны изменяется с температурой по закону:

$$E_g(T) = E_g(0) - kT \sum_{q,b} \ln \left\{ \frac{\text{sh} \left[ \frac{\hbar\omega_u(q)}{2kT} \right]}{\text{sh} \left[ \frac{\hbar\omega_l(q)}{2kT} \right]} \right\}, \quad (3)$$

отсюда при высоких температурах

$$E_g(T) \approx E_g(0) - kT \sum_{q,b} \ln \frac{\omega_l(q)}{\omega_u(q)}, \quad kT > \hbar\omega(q), \quad (4)$$

где  $\omega_u(q)$  — частота в случае, когда электрон занимает верхнее состояние, а  $\omega_l(q)$  — в случае, когда он находится в нижнем состоянии. Принимается, что при возбуждении электрона атомная связь ослабевает, и возвращающая упругая сила уменьшается ( $\omega_u(q) < \omega_l(q)$ ), логарифм отрицателен, и щели уменьшаются при повышении температуры. Определение отношения частот  $\frac{\omega_l(q)}{\omega_u(q)}$  представляет отдельную задачу.

Но эксперименты показывают, что зависимость энергии возбуждения  $E_g$  от температуры  $T$  является неоднозначной и может быть как убывающей, так и возрастающей. С целью получения общего вида зависимости  $E_g(T)$  воспользуемся уравнением фрактальной эволюции концентрации электронов  $n_f$  [7]:

$$\frac{dn_f}{dT} = \frac{\Delta n_f}{(\Delta T)^{1-\gamma_0}}, \quad \Delta n_f = \left( \frac{n_f}{n_0} \right)^{\frac{1}{\gamma}}, \quad (5)$$

где  $n_0$  — равновесная (нефрактальная) концентрация электронов;  $\gamma_0, \gamma$  — дробные части фрактальных размерностей множеств значений  $T, n_f$ .

Рассмотрим случай  $\Delta T = 1$  (шаг отсчета изменения температуры). Далее все величины примем в безразмерном виде:

$$T = \frac{T - T_{\min}}{T_{\max} - T_{\min}}, \quad E_g = \frac{E_g - E_{g,\min}}{E_{g,\max} - E_{g,\min}},$$

а также воспользуемся формулой распределения Ферми-Дирака для  $n_0$ . С учетом фрактальности фазового объема импульсов в энергетическом представлении имеем

$$n_0(T, \varepsilon_m) = \int_0^{\varepsilon_{\max}} \frac{\varepsilon^{\frac{1+\gamma}{2}}}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{T}} + 1} d\varepsilon, \quad (6)$$

где  $\gamma$  — дробная часть фрактальной размерности импульсного пространства ( $0 < \gamma < 3$ ). Для невырожденного состояния полупроводника формула (6) упрощается, и из формулы (5) получим

$$\frac{n_f}{n_{f0}} = \int_0^T \left( \int_0^{E_{g\max}} \frac{\varepsilon^{\frac{1+\gamma}{2}}}{e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{T}} + 1} d\varepsilon \right)^{\frac{1}{\gamma}} dT, \quad (7)$$

где  $n_f$  — концентрация электронов в фрактальном кластере;  $n_{f0}$  — концентрация электронов при фиксированной температуре  $T_0$ .

## 2. Зависимость энергии возбуждения электрона в наноструктурированном полупроводнике от энергии падающего фотона

Энергия связанного состояния электрона и дырки — экситона соответствует выражению

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2M^*} + E_g + E_{exc} = \frac{\hbar^2 k^2}{2M^*} + E_g - \frac{e^4 m_r^*}{32\pi^2 \hbar^2 \varepsilon^2 \varepsilon_0 n^2} \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2M^*} + E_g(\omega, \gamma), \quad (8)$$

$$M^* = m_n^* + m_p^*, \quad m_r^* = \frac{m_n^* m_p^*}{m_n^* + m_p^*}, \quad (9)$$

где  $M^*$  и  $m_r^*$  — эффективная и приведенная массы экситона;  $E_g(\omega, \gamma)$  — энергия возбуждения электрона (алгебраическая сумма энергетической ширины запрещенной зоны  $E_g$  и энергии экситона), которая зависит от частоты фотона и фрактальной размерности пространства импульсов. Мы считаем, что  $E_g(\omega, \gamma)$  является фрактальной мерой, зависящей от масштаба измерения самой величины. В качестве относительных масштабов измерения выберем

$$\delta_1 = \frac{\hbar\omega - E_g(\omega, \gamma)}{\hbar\omega}, \quad \delta_2 = \frac{\hbar\omega - E_g(\omega, \gamma)}{E_g(\omega, \gamma)}. \quad (10)$$

После этого из определения фрактальной меры имеем следующие нелинейные уравнения для определения  $E_g(\omega, \gamma)$ :

$$E_g(\omega, \gamma) = E_{g0} \left( \left| 1 - \frac{E_g(\omega, \gamma)}{\hbar\omega} \right|^{-\gamma} \right), \quad E_g(\omega, \gamma) = E_{g0} \left( \left| 1 - \frac{\hbar\omega}{E_g(\omega, \gamma)} \right|^{-\gamma} \right), \quad (11)$$

где  $E_{g0}$  — значение ширины запрещенной зоны при  $\gamma = 0$ . Первая формула соответствует выбору масштаба измерения фрактальной меры относительно  $\hbar\omega$ , вторая — относительно  $E_g(\omega, \gamma)$ .  $E_{g0}, \gamma$  определяют тип нанопленок.

## 3. Флуктуационно-диссипационное соотношение для поглощения фотонов

Рассмотрим процессы взаимодействия фотонов и фононов, экситонов, образуемых в наноструктурированных полупроводниках. Равновесное распределение фотонов по температуре определяет процесс диссипации энергии. Спектр мощности пространственных корреляций электронов можно сопоставить с энергией фононов, т.е. флуктуациями энергии. Пространственные и частотные спектры мощности можно связать через условия образования экситона. Тогда из квантовой формы универсального флуктуационно-диссипационного соотношения для коэффициента поглощения фотона  $\alpha(\omega, E_g)$  получим формулу [8]

$$\alpha(\omega, E_g) = \alpha_0(E_g) \frac{1}{\hbar\omega - E_p} th \frac{(\hbar\omega - E_p)}{2kT} E_e(k) (\hbar\omega - E_g)^{\frac{1+\gamma}{2}}, \quad (12)$$

где  $\alpha_0(E_g)$  — размерная постоянная, заданная для края поглощения;  $E_p$  — энергия оптических фононов;  $E_e(k)$  — спектр мощности колебаний электронов, зависящий от волнового числа;  $E_g$  — энергетическая ширина запрещенной зоны. Предельные значения  $\gamma = 0$ ,  $\gamma = 3$  описывают известные экситонные механизмы оптического поглощения в прямозонных и непрямозонных полупроводниках.

Неоднородное, перемежаемое пространственное распределение электронов, дырок и примесей (дефектов различного типа) в наноструктурированных полупроводниковых тонких пленках можно описать при помощи системы нелинейных дифференциальных уравнений, имеющей вид [7]

$$\frac{dn_j(x)}{dx} = \text{sign}(\psi_n) |\psi_n(n, x)|^2 (|x - x_*|)^{\gamma_0} \left( \frac{n_j(x)}{n_0} \right)^{\frac{1}{\gamma}}, \quad (13)$$

где  $j = (e, p, a)$ ,  $n = (n_e, n_p, n_a)$  — концентрации квазичастиц — электронов, дырок и кластеров (дефектов различных типов) — в полупроводнике;  $\psi_n = (\psi_e, \psi_p, \psi_a)$  — соответствующие волновые функции;  $x_*$  — координата центра кластера;  $n_0 = (n_{0e}, n_{0p}, n_{0a})$  — равновесные концентрации электронов, дырок и примесей. Параметры  $\gamma = (\gamma_e, \gamma_p, \gamma_a)$ ,  $\gamma_0$  являются фрактальными размерностями случайных множеств значений соответствующих переменных в самоаффинных ( $1 - I_1 \leq \gamma_n < 1 - I_{20}$ ) и самоподобных ( $1 - I_{20} \leq \gamma_n < 1 - I_2$ ) случаях. Числа  $I_1 = 0,567$ ,  $I_2 = 0,806$  определяют неподвижные точки плотности вероятности информации и информационной энтропии,  $I_{20} = 0,618$  (число Фибоначчи) является минимальным значением, соответствующим приближенному описанию самоподобия (переходу к самоаффинности) [9]. Фрактальные размерности геометрических мер определяются как  $D = d + \gamma$ , где  $d = (0, 1, 2, 3)$  — топологическая размерность.

В приближении сильной связи между электронами и кластерами можно построить волновые функции ( $\psi(n, x)$ ), центрированные на узлах кластеров  $\vec{R}$ , т.е. записать через функции Ванье  $\varphi(\vec{r} - \vec{R})$ :

$$\psi_n(\vec{r}) = \sum_R \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}) \exp(i\vec{k}\vec{R}). \quad (14)$$

Можно принять аппроксимацию функции Ванье в виде атомных орбиталей.

Для низкоразмерных наноструктур вид  $\psi_n(x)$  легко находится из уравнения Шредингера. В случае слабой связи электрона с кластером может быть использовано приближение плоских волн:

$$\psi_n(x) = \psi_p(x) = \psi_a(x) = \psi_0 \cos(k_n x) \cos(k_p x) \cos(k_a x). \quad (15)$$

Для описания структурных (фрактальных) свойств явления мы воспользуемся дискретной формой системы (13), принимая показатель Липшица-Гельдера ограничения производной в виде, удовлетворяющем условию обобщенного броуновского движения  $\Delta n_i \Delta x_i^{\gamma_0} = 1$ ,  $\frac{1}{2} < \gamma_0 < 1$ :

$$n_{i+1} = (n_i + \text{sign}(\psi_i) |\psi_i(n_i, x_i)|^2) \left( \frac{n_i(x_i)}{n_0} \right)^{\frac{1}{\gamma}}. \quad (16)$$

Используя выражения для волновой функции, можем определить пространственные корреляции плотности электронов  $C_{e,e}(m)$  и соответствующие спектры мощности  $E_e(k)$ :

$$C_{e,e}(m) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N n_{e,i+m} n_{e,i}, \quad E_e(k) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{m=0}^N \cos(2\pi mk) C_{e,e}(m). \quad (17)$$

#### 4. Связь процессов поглощения, отражения и пропускания фотонов

Теорию оптического поглощения можно использовать для описания явления отражения фотонов. Согласно квантовым представлениям явление отражения можно рассматривать как переизлучение фотона. При этом необходимо учесть зависимость свойств среды от энергии падающего фотона. Мы учтем зависимость энергии возбуждения полупроводниковой пленки  $E_g(\omega, \gamma)$  (сумма ширины энергетической запрещенной зоны и энергии связи экситона) от энергии фотона. Тогда имеем следующую формулу для коэффициента отражения:

$$R(\omega, E_g(\omega, \gamma)) = R_0 \frac{1}{\hbar\omega - E_p} \text{th} \frac{(\hbar\omega - E_p)}{2kT} E_{n(s)}(k) (\hbar\omega - E_g(\omega, \gamma))^{\frac{1+\gamma}{2}}, \quad (18)$$

где энергия возбуждения среды  $E_g(\omega, \gamma)$  считается фрактальной мерой, зависящей от энергии падающего фотона. Предельные значения  $\gamma = 0, \gamma = 3$  соответствуют прямозонным и непрямозонным полупроводникам.

Зная коэффициенты поглощения ( $\alpha(\omega)$ ) и отражения ( $R(\omega)$ ), можем определить коэффициент пропускания ( $T(\omega)$ ) для одного слоя тонкой пленки:

$$\alpha_1(\hbar\omega) + R_1(\hbar\omega) + T_1(\hbar\omega) = 1 \quad (19)$$

при соответствующем выборе  $\alpha_{\max}(\omega_0), R_{\max}(\omega_0), T_{\max}(\omega_0)$  для  $\omega = \omega_0$ .

Введем индекс  $i$  — номер слоя. Формулу (19) запишем для слоя  $i = 2$ :

$$\alpha_2(T_1\hbar\omega) + R_2(T_1\hbar\omega) + T_2(\hbar\omega) = 1. \quad (20)$$

Для произвольного слоя

$$\begin{cases} \alpha_{i+1}(T_i\hbar\omega) + R_{i+1}(T_i\hbar\omega) + T_{i+1}(\hbar\omega) = 1 \\ R_{i+1} = 0, \quad i \geq 1, \quad T_0 = 1 \end{cases} \quad (21)$$

### 5. Задержка фотонов по времени в наноструктурированном полупроводнике

Убывание по времени числа фотонов  $n_\omega$  в объеме пропорционально коэффициенту поглощения  $\alpha(\hbar\omega)$  и скорости фотона  $v_\omega$ :

$$\frac{dn_\omega}{dt} = -\alpha(\hbar\omega)n_\omega v_\omega. \quad (22)$$

Отсюда найдем время задержки фотона  $\tau$  в среде и запишем соответствующее выражение для интенсивности поглощаемой энергии  $I$ :

$$\tau = - \int_{n(T_0)}^{n(T)} \frac{dn_\omega}{n_\omega \alpha(\hbar\omega) v_\omega} \approx - \frac{1}{\alpha(\hbar\omega)} \int_{n(T_0)}^{n(T)} \frac{dn_\omega}{n_\omega v_\omega}, \quad (23)$$

$$I = n_\omega \hbar\omega = n_0 \left\{ \text{cth} \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right\} \hbar\omega, \quad (24)$$

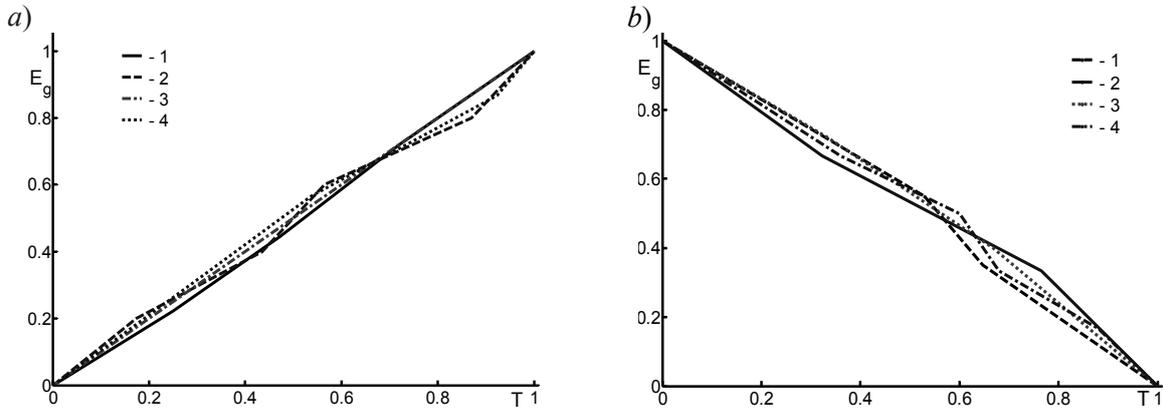
где  $n_\omega$  — число фотонов;  $\alpha(\hbar\omega)$  — коэффициент поглощения, слабо зависящий от концентрации в пределах от  $n(T_0)$  до  $n(T)$ ;  $\tau$  — время задержки фотона внутри наноструктурированного полупроводника. Из этих двух уравнений найдем зависимость  $I(\tau)$ .

#### Результаты численного анализа

Как правило, температурная зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g$  полупроводников имеет убывающий характер, но для некоторых веществ наблюдается увеличение ширины запрещенной зоны с ростом температуры. Так, на рисунке 1 показана возрастающая теоретическая зависимость  $E_g(T)$ , полученная численным анализом формулы (7) (кривая 1). Этой кривой соответствует экспериментальная зависимость от температуры ширины щели  $E_g$  аморфного гидрогенизированного кремния ( $\alpha$ -Si:H) с минимальной концентрацией водорода (около 0%), полученного при температуре осаждения  $0^\circ\text{C}$  (кривая 2) [10]. На рисунке приведена зависимость ширины запрещенной зоны твердого раствора  $\text{Pb}_{0,82}\text{Sn}_{0,82}\text{Te}$  (кривая 3), которая тоже возрастает с температурой в определенном интервале, зависящем от величины концентрации дырок [11]. Температурная зависимость этого эффекта объяснялась моделью зон легких и тяжелых дырок. На этом же рисунке показано влияние температуры отжига на величину оптической ширины запрещенной зоны (кривая 4). Отжиг при  $800^\circ\text{C}$  безводородных пленок  $\alpha$ -Si, изготовленных при  $200^\circ\text{C}$ , приводил к монотонному возрастанию  $E_g$  в интервале от 1,48 до 1,8 эВ. Здесь увеличение  $E_g$  происходит не вследствие окисления, поскольку окисление пленки в процессе отжига привело бы к уменьшению коэффициента преломления. В структуре аморфного кремния наряду с сильно связанной основной подрешеткой образуются слабо связанная подрешетка дефектов и микропоры. Именно последние факторы приводят к росту  $E_g(T)$  [12].

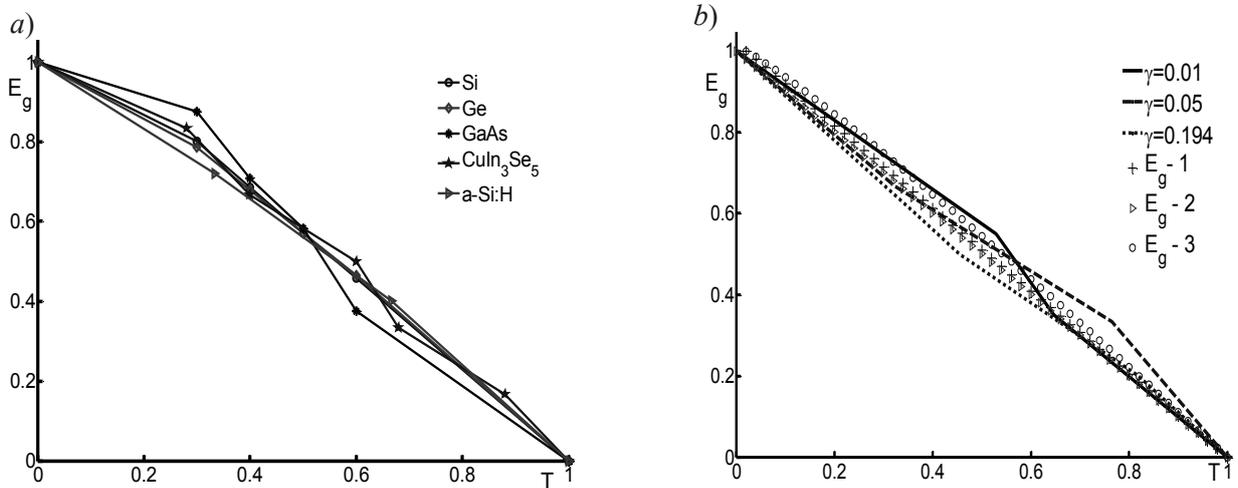
На рисунке 1b показаны теоретические (кривые 1, 2) и экспериментальные (кривые 3, 4) зависимости изменения ширины щели  $E_g$  от температуры. Кривые 1, 2 получены численным анализом фор-

мулы (7). Кривая 3 представляет собой экспериментальную температурную зависимость  $E_g$  для образца  $\alpha$ -Si:H, полученного методом магнетронного распыления [10]. Также на рисунке приведены результаты изменения оптической ширины запрещенной зоны монокристаллов тройного полупроводникового соединения  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  (кривая 4), которые были выращены направленной кристаллизацией расплава в вакуумированных двойных кварцевых ампулах [13]. Условия эксперимента обеспечивают более упорядоченную структуру с малой размерностью, что соответствует выводу теории об убывании  $E_g(T)$  при малых  $\gamma$ .



a) 1, 2 — результаты формулы (7):  $n = 0,9$ , 1 —  $\gamma = 0,194$ ; 2 —  $\gamma = 2,433$ ;  
 эксперимент: 3 — твердый раствор  $\text{Pb}_{0,82}\text{Sn}_{0,82}\text{Te}$ ; 4 — ( $\alpha$ -Si) влияние температуры отжига;  
 b) 1, 2 — результаты формулы (7):  $n = 0,194$ , 1 —  $\gamma = 0,01$ ; 2 —  $\gamma = 0,05$ ;  
 эксперимент: 3 — монокристалл тройного соединения  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ;  
 4 —  $\alpha$ -Si:H при концентрации водорода 40 %

Рисунок 1. Зависимость ширины щели от температуры



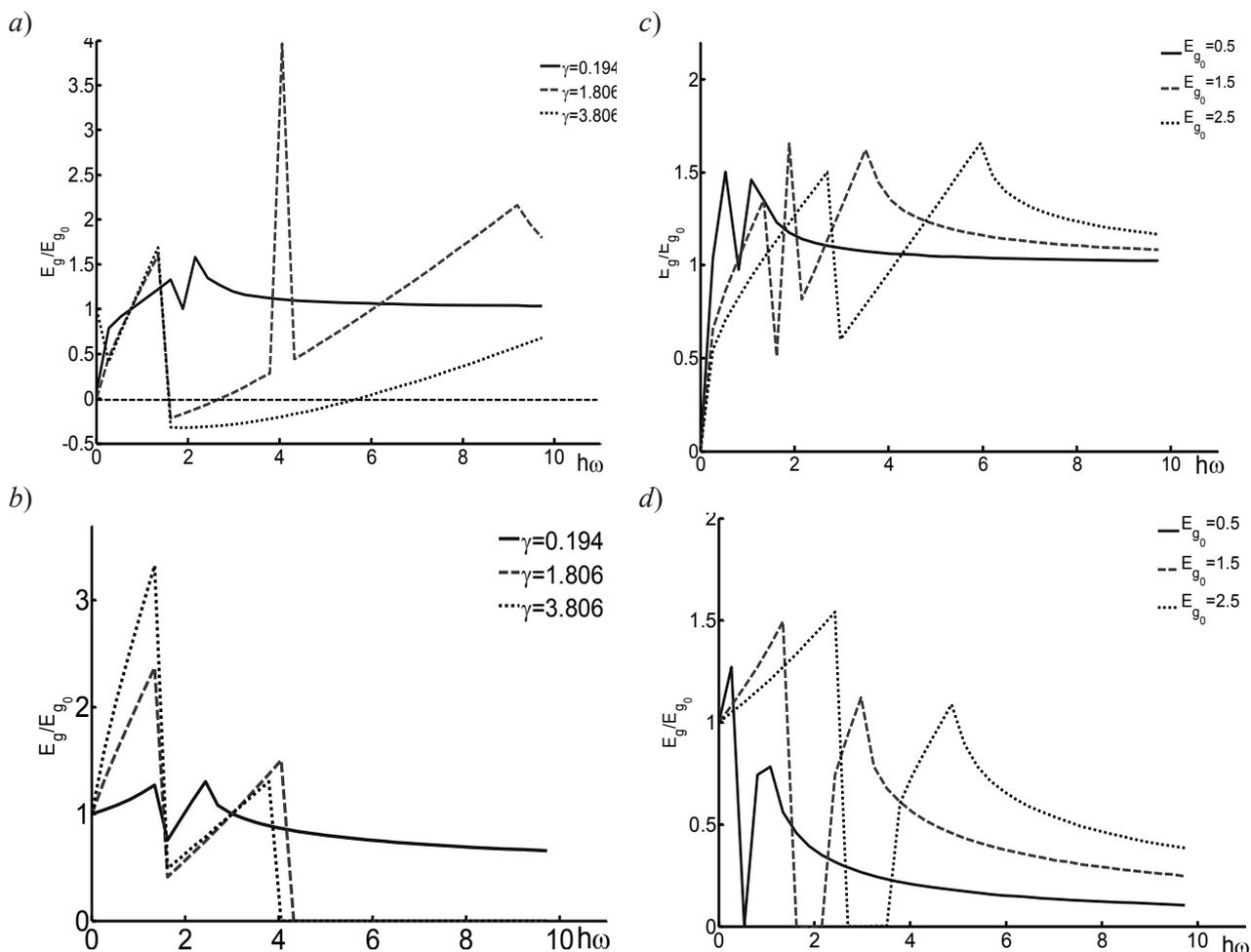
a — экспериментальные данные полупроводников Ge, Si, GaAs, монокристалла тройного соединения  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  и аморфного гидрогенизированного кремния ( $\alpha$ -Si:H) при концентрации водорода 40 %; b — известные формулы: 1 — (1), 2 — (2), 3 — (4) и результаты формулы (7) при  $n = 0,194$

Рисунок 2. Экспериментальные и теоретические зависимости ширины щели от температуры

Показанные на рисунке 2a экспериментальные данные по  $E_g(T)$  для таких полупроводников, как кремний, германий, арсенид галлия,  $\alpha$ -Si:H при разных концентрациях водорода [10] тоже подтверждают этот вывод (рис. 2b).

На рисунке 3 показаны численные результаты энергии возбуждения среды  $E_g(\omega, \gamma)$ , которые описываются уравнениями (11). При малых значениях фрактальной размерности  $0 < \gamma < 1$  функция

$E_g(\omega, \gamma)$  больше нуля, если фрактальная размерность принимает большие значения, т.е.  $1 < \gamma < 3 + 1 - I_1$ , то функция может принимать и отрицательные значения. Этот случай соответствует тому, что экситон существует в основном состоянии полупроводника, т.е. при отсутствии внешнего электромагнитного поля. Различный характер отдельного оптического спектра учитывается фрактальностью пространства волновых чисел, т.е. непрямоzonностью энергетической щели.

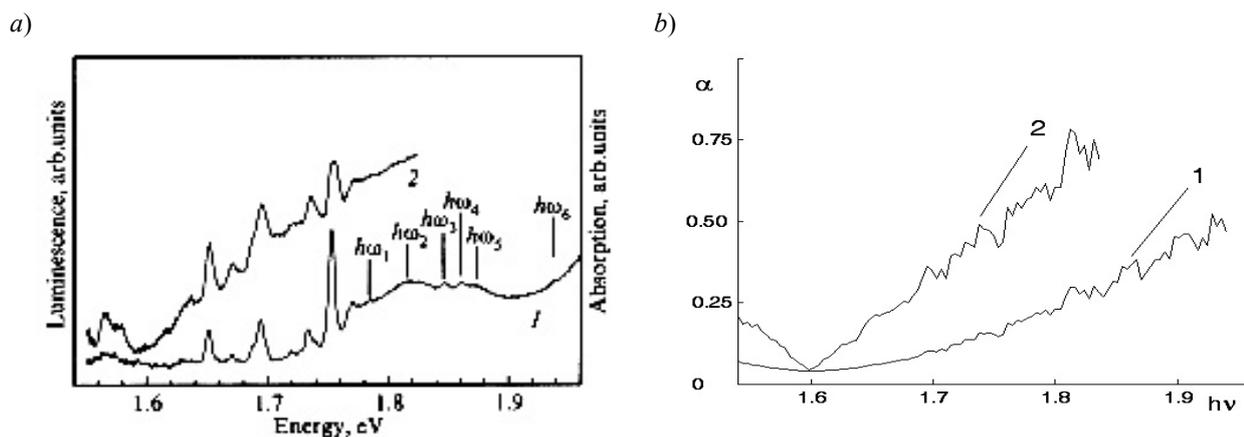


*a, b* — влияние фрактальной размерности  $\gamma$  при  $E_{g_0} = 1,5$  эВ;  
*c, d* — влияние значения ширины запрещенной зоны  $E_{g_0}$  при  $\gamma = 0,433$

Рисунок 3. Зависимость энергии возбуждения  $E_g(\omega, \gamma)$  от энергии падающих фотонов  $h\omega$

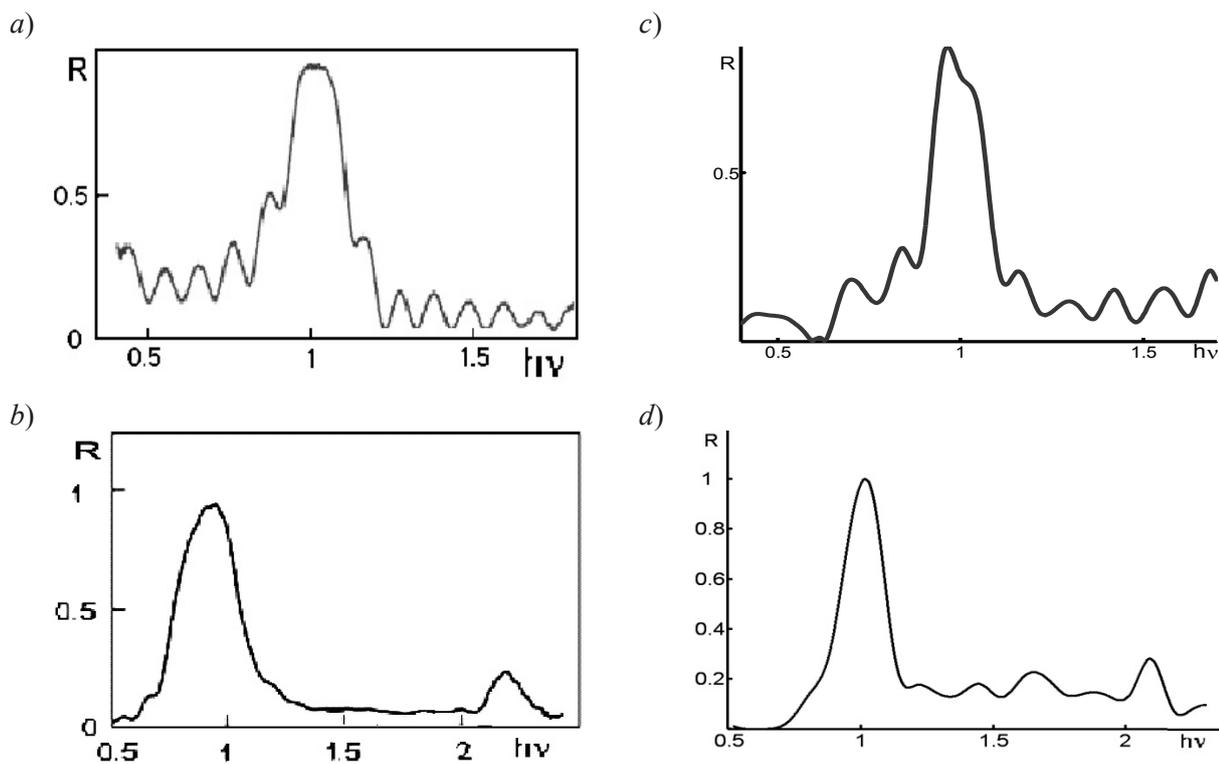
Для иллюстрации возможностей теории на рисунке 4*a* показаны спектры поглощения матрично-изолированных молекул  $C_{60}Cl_{24}$  (кривая 1) и кристаллического порошка  $C_{60}Cl_{24}$  (кривая 2) в матрице хлорбензола [14]. Как показал эксперимент, люминесценция  $C_{60}Cl_{24}$  чрезвычайно слаба, что указывает на значительную роль безызлучательных процессов. На рисунке 4*b* приведен соответствующий результат спектра поглощения численного анализа. Согласно теоретическим результатам следует, что доля безызлучательных процессов при излучении матрично-изолированных молекул  $C_{60}Cl_{24}$  меньше, чем при излучении кристаллического  $C_{60}Cl_{24}$  порошка. Теоретические результаты были получены по формуле (12).

На рисунке 5*a, b* приведены спектры отражения фотонно-кристаллической структуры на основе пористого кремния [15], а на рисунке 5*c, d* показаны спектры отражения, которые были получены численным анализом уравнений (18), (21).



$a$  — эксперимент;  $b$  — теория:  
 $E_g = 1,6$  эВ,  $kT = 0,1$  эВ,  $n_0 = p_0 = a_0 = 1$ ,  $\gamma_n = \gamma_p = \gamma_a = I_2$ ,  $n_1 = p_1 = a_1 = 1$ ;  
 1 —  $E_p = 1,6$  эВ; 2 —  $E_p = 1,2$  эВ

Рисунок 4. Спектр поглощения галогенофуллерепа  $C_{60}Cl_{24}$



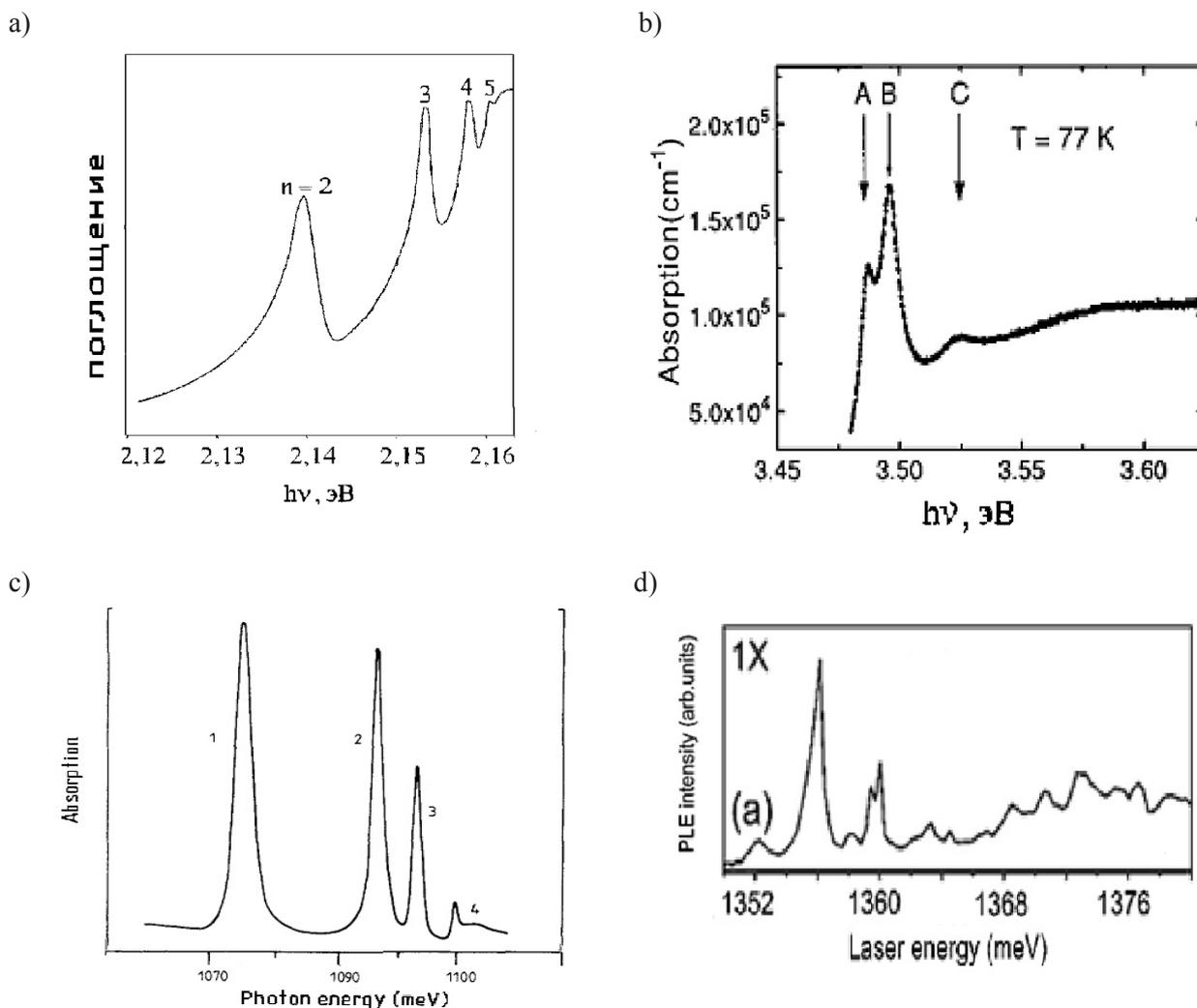
$a, b$  — экспериментальный спектр отражения многослойной структуры на основе пористого кремния,  
 $kT = 0,025$  эВ,  $E_p = 1,5$  эВ,  $n_0 = p_0 = a_0 = 1$ ,  $\gamma = 0,567$ ,  $n_1 = p_1 = a_1 = 1$ ,  $k_n = 20$ ;  $k_p = k_n = 1$ ;  
 $c, d$  — теория:  $c$  —  $E_{g_0} = 0,5$  эВ,  $N = 37$ ;  $d$  —  $E_{g_0} = 1,5$  эВ,  $N = 35$

Рисунок 5. Спектры отражения многослойной структуры на основе пористого кремния

Мы можем, таким образом, учесть каждый слой, чтобы описать спектры отражения многослойной структуры на основе пористого кремния.

На рисунке 6a–d приведены экспериментально полученные спектры экситонного поглощения. На рисунке 6a показан экспериментально полученный набор слабо разрешенных экситонных пиков поглощения в  $Cu_2O$  [16] (видна так называемая желтая экситонная серия 2p, 3p, 4p и т.д.). Экситонные линии в спектре поглощения образца GaN, полученного при температуре 77 К, показаны на ри-

сунке 6b [17]. Авторы работы считают, что наблюдаемые пики могут быть обусловлены экситонным характером поглощения при участии фононов. На рисунке 6c приведен экспериментальный график, характеризующий поглощение в образце Si:Be [18]. Как отмечают авторы работы, наличие четырех пиков в спектре свидетельствует об экситонном характере поглощения, причем изменение температуры образца существенно влияет на высоту пиков. На рисунке 6d показан спектр оптического поглощения квантовых точек образца InGaAs/GaAs при участии фононов [19].



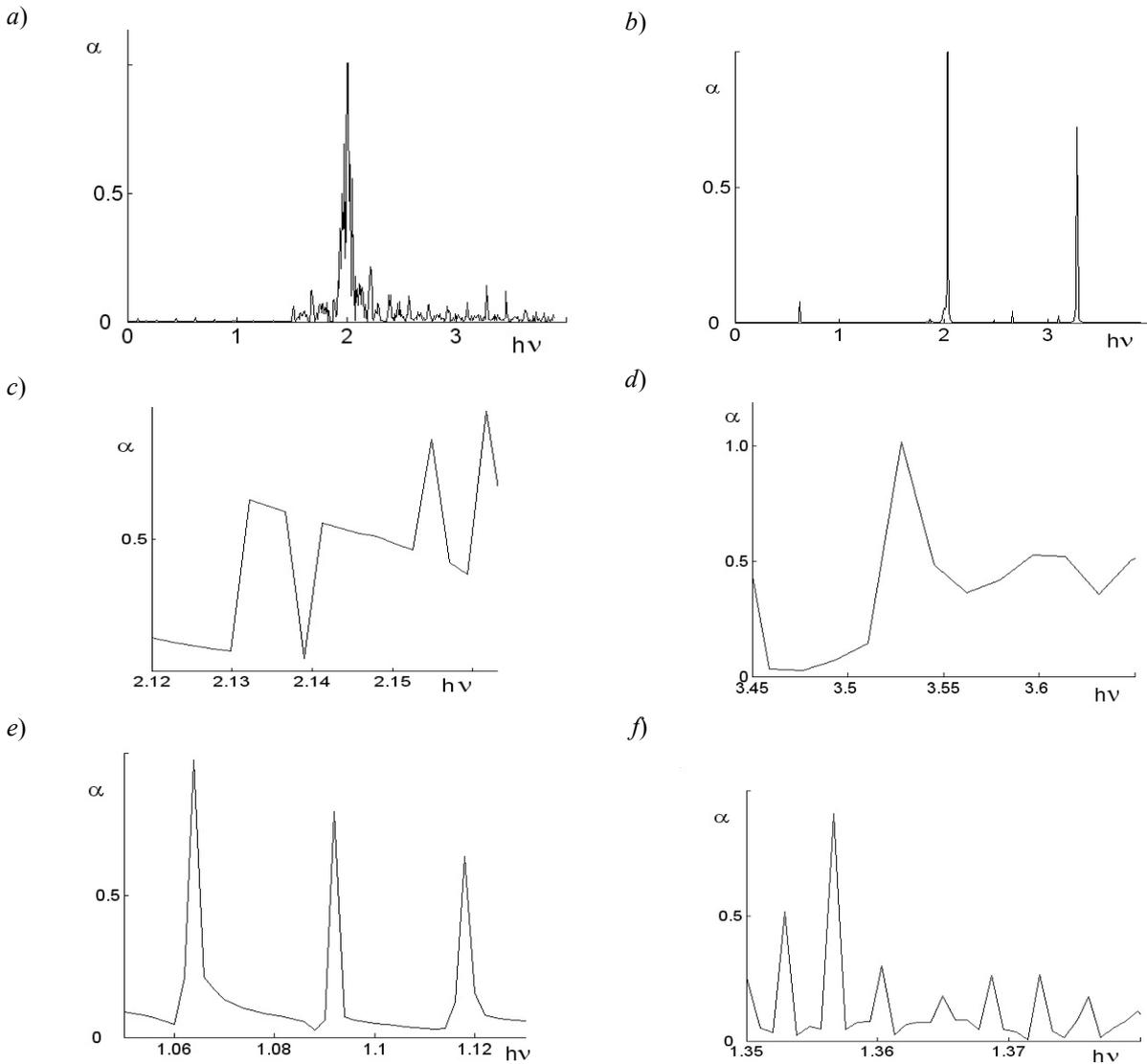
a —  $\text{Cu}_2\text{O}$  [16]; b — GaN [17]; c — Si:Be [18]; d — InGaAs/GaAs [19]

Рисунок 6. Спектры поглощения

На рисунке 7 приведены спектры поглощения, полученные численным анализом формул (12), (13), где энергия возбуждения описывается формулой (11). Как следует из рисунка 7a, b, различным значениям параметров  $\gamma_n, \gamma_p, \gamma_a$ , характеризующим тип наноструктур (точечные, линейчатые, поверхностные, объемные), соответствуют различные типы спектров поглощения. Экситонные линии сильнее проявляются при малых  $\gamma_n, \gamma_p, \gamma_a$ , т.е. при поглощении точечными структурами, что наблюдается в эксперименте [18]. На экситонных спектрах поглощения (рис. 7c-f) наблюдаются осцилляции в интервалах энергии фотонов порядка 0,01 эВ, как и в приведенных выше экспериментальных спектрах [16–19]. Амплитуда пиков экситонного спектра в этих интервалах варьируется примерно в 3 раза, что также согласуется с экспериментом.

Если нормировать фазу кривых, то следует ожидать, что теория в целом удовлетворительно описывает хаотические, фрактальные закономерности экситонного спектра. Именно учет фрактальности наноструктур дает картину, близкую к экспериментальной.

На рисунке 8 приведена зависимость интенсивности поглощаемой энергии от времени задержки  $\tau$  фотона внутри наноструктурированного полупроводника. Наличие осцилляций интенсивности подтверждается экспериментом [15].



$\gamma = I_2, kT = 0,005$  эВ,  $E_{g_0} = 1,5$  эВ:  $a - \gamma_n = \gamma_p = \gamma_a = I_1$ ;  $b - \gamma_n = 3 + I_1$ ;  
 $c - E_{g_0} = 1,8$  эВ,  $kT = 0,0025$  эВ,  $\gamma_n = I_1$ ;  $d - E_{g_0} = 3,0$  эВ,  $kT = 0,006$  эВ,  $\gamma_n = I_1$ ;  
 $e - E_{g_0} = 1,5$  эВ,  $kT = 0,007$  эВ,  $\gamma_n = I_1$ ;  $f - E_{g_0} = 1,5$  эВ,  $kT = 0,007$  эВ,  $\gamma_n = I_2$

Рисунок 7. Теоретические спектры экситонного поглощения

На рисунке 9а показаны экспериментальные данные по сравнению времени задержки фотона внутри кристаллического и пористого фосфида галлия GaP [20]. Экспериментальный график сопоставлен с результатами численного анализа формул (23) и (24) (рис. 9б). Мы используем среднее по частоте значение интенсивности  $\langle I \rangle$  поглощения фотона. Теоретические кривые различаются значениями фрактальной размерности (т.е. типом структур) и числом фотонов. Теоретические и экспериментальные данные качественно соответствуют друг другу.

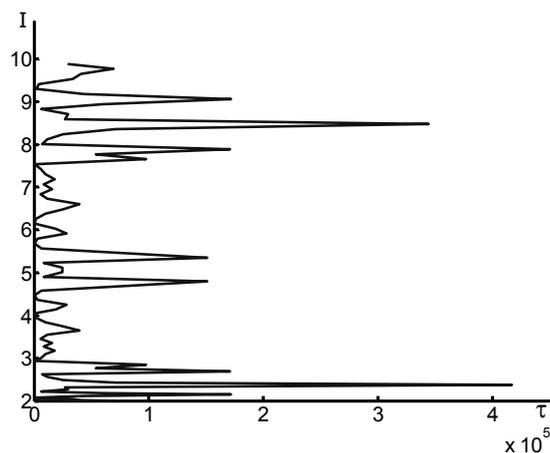
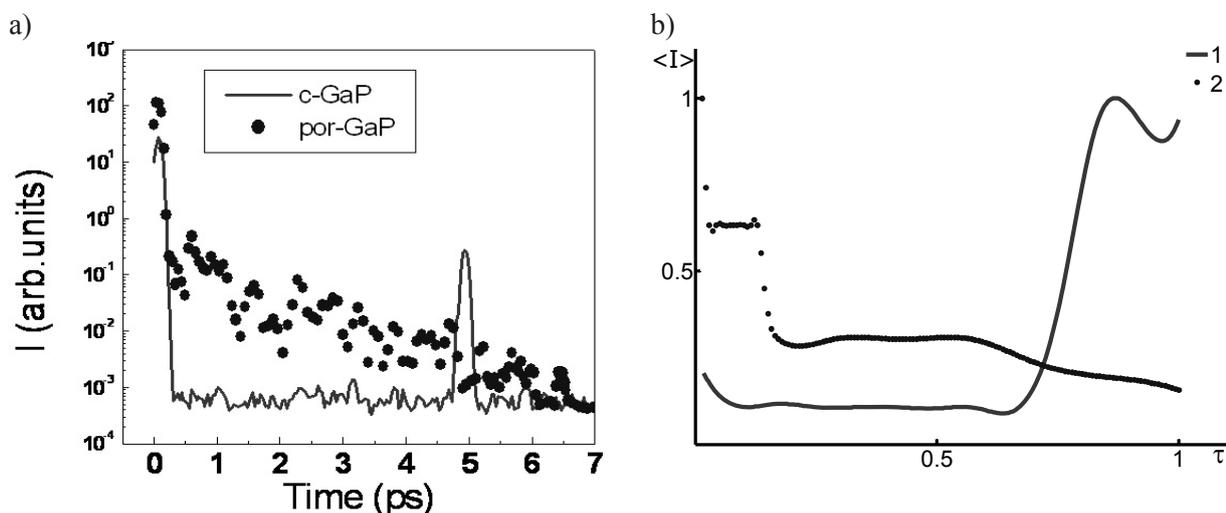


Рисунок 8. Изменение интенсивности поглощения  $I$  по времени



$a$  — экспериментальные данные c-GaP и por-GaP;  $b$  —  $kT = 0,025$  эВ,  $E_p = 1,5$  эВ,  $E_{g_0} = 1,5$  эВ,  $\gamma = 0,194$ ,  $n_1 = p_1 = a_1 = 1$ ,  $k_n = 20$ ;  $k_p = 10$ ;  $k_n = 1$ ;  $\hbar\omega = 10$  эВ: 1 —  $n_\omega = 85$ ;  $\gamma = 0,194$ ; 2 —  $n_\omega = 200$ ;  $\gamma = 2,433$

Рисунок 9. Интенсивность поглощения фотона

### Заключение

Теория описывает экспериментальные спектры поглощения, отражения, пропускания и непрозрачность оптических процессов наноструктурированных полупроводников на основе предложенной в работе системы уравнений фрактальной эволюции концентраций и квантовой формы флуктуационно-диссипационного соотношения, нелинейной зависимости энергетической ширины запрещенной зоны от энергии фотонов. Показано, что предлагаемая теория описывает экситонные спектры аморфных, пористых, хаотических наноструктур, а также предсказаны механизмы, при наличии которых время локализации света в среде максимальное.

Результаты настоящей работы могут быть использованы для повышения эффективности солнечных батарей, элементов быстродействующей вычислительной техники.

### References

- 1 *Wilson A.H.* The Theory of Metals. — Cambridge, 1953.
- 2 *Peiers R.E.* Quantum Theory of Solids. — Oxford, 1953.
- 3 *Nikiforova C.* The temperature in the life and work of LEDs. Part 1 // Components and technology. — 2005. — №. 9. — P. 140–146.

- 4 *Varshni Y.P.* Temperature dependence of the energy gap in semiconductor // *Physics*. — 1967. — №. 34 — P. 149–154.
- 5 *Fan H.Y.* Temperature dependence of the energy gap in semiconductors // *Physics Review B*. — 1951. — №. 82. — P. 900–905.
- 6 *Ridley B.* Quantum processes in semiconductors. — M.: World, 1986. — Vol. 1. — P. 44–47.
- 7 *Zhanabayev Z.Zh., Grevtseva T.Yu.* Fractal Properties of nanostructured semiconductors // *Physics B: Condensed Matter*. — 2007. — Vol. 391. — №. 1. — P. 12–17.
- 8 *Zhanabayev Z.Zh.* Optical properties of nanostructured semiconductors // *Herald of KNU. Ser. nat.* — 2007. — №. 2. — P. 83–88.
- 9 *Zhanabayev Z.Zh., Grevtseva T.Yu.* Fractality of nanostructured semiconductor films // *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*. — 2007. — Vol. 5. — P. 132–135.
- 10 *Svanbaev E.A., Taurbaev T.I., Zhdanovich N.S., Zherzdnev A.V., Terukov E.I.* Physical properties of amorphous hydrogenated silicon obtained by magnetron sputtering // *News of Akad., Inorganic Materials*. — 1987. — Vol. 23. — №. 5. — P. 709–713.
- 11 *Sizov F.F., Eagle V.V., Grineva S.G., Tovstyuk K.D.* Optical and thermal band gap of the solid solution // *Ukrainian Journal of Physics*. — 1974. — Vol. 19. — №. 12. — P. 1979–1984.
- 12 *Danegulova T.B., Svanbaev E.A., Kemerbaeva B.T.* Effect of annealing on the optical properties of amorphous silicon // *Proceedings of III International Conference «Amorphous and microcrystalline semiconductors»*. Russia. — St. Petersburg, 2002. — P. 43.
- 13 *Bodnar I.V.* Investigation of single ternary compound // *Semiconductors*. — 2008. — Vol. 42. — №. 9. — P. 1046–1049.
- 14 *Razbirin B.S., Starukhin A.N. et al.* Line spectrum absorption halogenofulleren  $C_{60}Cl_{24}$  // *Solid State Physics*. — 2002. — Vol. 44. — №. 11. — P. 2106–2111.
- 15 *Golovan L.A., Timoshenko V.Yu., Kashkarov P.K.* Optical properties of nanocomposites based on porous systems // *Usp.* — 2007. — Vol. 177. — №. 6. — P. 619–638.
- 16 *Cardona M.* Fundamentals of Semiconductors. — M.: Phys-math.lit., 2002. — 560 p.
- 17 *Muth J.F., Lee J.H., Shmagin I.K., Kolbas R.M.* Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements // *Applied Physics Letters*. — 1997. — Iss. 71 (18). — P. 2572–2574.
- 18 *Henry M.O., Monoley K.A., Treacy J., Mulligan F.J.*, Lightowlers. Uniaxial stress studied of the Be pair exciton absorption spectrum in silicon // *J. Phys. C: Solid State Phys.* — 1984. — Vol. 17. — P. 6245–6251.
- 19 *Findeis F., Zrenner A., Böhm G., Abstreiter G.* Phonon-assisted biexciton generation in a single quantum dot // *Physical Review B*. — 2000. — Vol. 61. — №. 16. — P. 10579–10582.
- 20 *Melnikov V.A., Golovan L.A. et al.* Second-Harmonic Generation in Strongly Scattering Porous Gallium Phosphide // *Applied Physics B: Lasers and Optics*. — 2004. — Vol. 79 (2). — P. 225–229.

З.Ж.Жанабаев, Т.Ю.Гревцева, Т.Б.Данегұлова, С.М.Манақов

## Хаосты нано-құрылымды жартылай өткізгіштердегі оптикалық үдерістер

Флуктуациялық-диссипациялық теореманың кванттық формасы және заряд тасымалдаушылардың концентрациясының фракталдық эволюция теңдеуі негізінде оптикалық жұтылудың, шағылудың және өткізудің спектрлері алынған, сонымен қатар фотонның ортада оқшаулану үдерісі сипатталған. Флуктуациялар электрондардың тығыздығының таралуының тепе-теңсіз корреляциялық функциясы ретінде анықталған. Диссипация фотондардың тепе-тең таралуы арқылы берілген. Электрондардың, кемтіктердің, бөлшектер кластерлерінің концентрациясының таралуы дифференциалдық теңдеулер жүйесімен берілген. Теория оптикалық көшулердің экспериментте байқалатын фонндық, экситондық, фракталдық құрылымдық механизмдерін ескереді. Босқыл, кеуекті және хаосты наноқұрылымды жартылай өткізгіштердің спектрлерін теория негізінде түсіндіруге болатындығы көрсетілген.

Z.Zh.Zhanabayev, T.Yu.Grevtseva, T.B.Danegulova, S.M.Manakov

## Optical processes in chaotically nanostructured semiconductors

On the basis of the quantum form of fluctuating-dissipative theorem and equation for fractals evolution of current carrier's concentration we obtained theoretical absorption, reflection and transmission spectra, and also we described process of light localization in a medium. Fluctuations have been described by the non-equilibrium functions of density of distribution of electrons. Dissipation has been characterized by using of equilibrium distribution of photons. Distribution of concentration of electrons, holes and clusters of particles was described by the system of differential equations. Photonic and exciton mechanisms of optical transition obtained by experiments are taken into account by the theory. It was shown, that by use of the theory we can describe spectra of amorphous, porous and chaotic nanostructured semiconductors.

К.Кусаинов

*Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (e-mail: kappas090108@mail.ru)***Импульсные технологии и получение наноструктурированных материалов**

В работе приведены результаты исследований по использованию электрического разряда под водой для разработки импульсных технологий. Описана технология очистки труб теплообменников от накипи. Приведены результаты оптимизации электрофизических параметров электрогидравлической установки. Представлены результаты исследования по дроблению и измельчению природных минералов волластонита, кварца, кремния. Показана возможность получения водоугольной суспензии в результате электроимпульсной обработки.

*Ключевые слова:* электрический разряд, импульсные технологии, теплообменник, накипь, дробление, измельчение, волластонит, водоугольная суспензия.

Импульсные технологии, базирующиеся на использовании электрогидравлического эффекта в жидкости, находят широкое применение в таких технологических процессах, как интенсификация теплообмена, закрепление труб в трубных досках теплообменных аппаратов, дробление минеральных сред, очистка отливок, штамповка металлов, обработка промышленных отходов с целью извлечения ценных компонентов, отделения примесей от различного рода измельченных материалов.

В настоящей статье приведены результаты исследований по разработке и созданию электрогидроимпульсных технологий для получения наноструктурированных материалов, полученные сотрудниками кафедры инженерной теплофизики Карагандинского государственного университета им. Е.А. Букетова под руководством автора настоящей статьи.

Электрогидравлический эффект [1] представляет собой высоковольтный электрический разряд в жидкой среде. При формировании электрического разряда в жидкости выделение энергии происходит в течение достаточно короткого промежутка времени. Мощный высоковольтный электрический импульс с крутым передним фронтом вызывает различные физические явления, такие как появление сверхвысоких импульсных гидравлических давлений, электромагнитное излучение в широком спектре частот (при определенных условиях до рентгеновского), кавитационные явления. Указанные факторы оказывают на жидкость и помещенные в нее тела различные физико-химические воздействия.

*Технология обработки минералов волластонита* [2–4]. Республика Казахстан обладает крупнейшими в мире (после Америки и Китая) запасами волластонитовых руд — около 70 млн. т, позволяющими Казахстану занять лидирующее положение в производстве нового продукта — волластонита.

Волластонит представляет собой природный минерал (рис. 1), отличающийся игольчатым строением кристаллов, что обуславливает его широкое использование в качестве ценного наполнителя композиционных материалов как экологически чистого заменителя асбеста и волокнистого талька. Анизотропия частиц волластонита описывается характеристическим числом, определяемым отношением длины частиц к ширине.



Рисунок 1. Образец природного волластонита

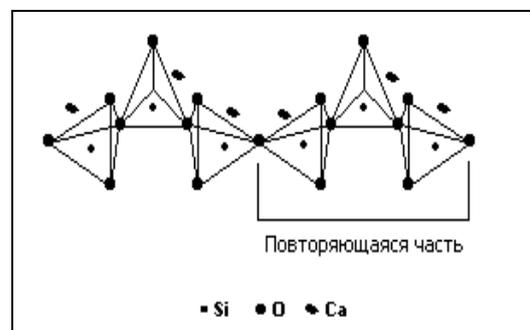


Рисунок 2. Молекулярная структура волластонита

На рисунке 2 показана молекулярная структура волластонита с характерными, повторяющимися, переплетенными тройными четырехгранниками кварца. Цепочки, формируемые этими кварцевыми четырехгранниками, соединены по сторонам через кальций, образуя восьмигранники. Благодаря такой структуре волластонит растет как игольчатый кристалл и сохраняет при расщеплении эту игольчатую структуру, которая является определяющим фактором долговечности и износостойкости лакокрасочных материалов. Высокая плотность кварцевых цепочек обеспечивает твердость этого минерала (4,5–5 по Моосу). Потери ценных компонентов при прокаливании (летучие вещества, испаряющиеся при 1000 °С) очень низки для чистого волластонита.

На рисунке 3 приведена структура микроигольчатого волластонита с высоким характеристическим отношением.

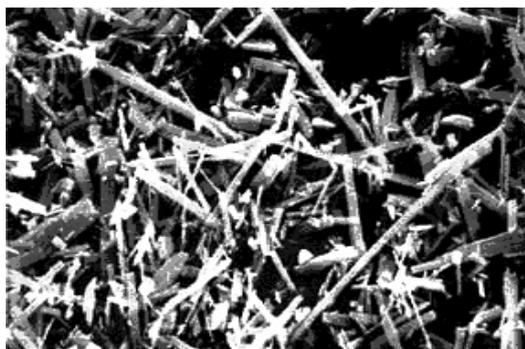


Рисунок 3. Микроиглы волластонита, 1700х

На практике измельченный минерал волластонита в виде фракций определенных размеров применяется в асбоцементной, резинотехнической, бумажной промышленности для производства теплоизоляционных материалов. До настоящего времени для дробления, измельчения и обогащения волластонитовых руд на разные фракции использовались известные установки и механические дробильные устройства (например, шаровая, вибромельница и др.). Но известные способы обработки волластонитовых руд и действующие промышленные установки требуют больших затрат энергии, не обеспечивают полную выработку чистого волластонита из руды, не являются эффективными в плане экономики, трудоемкости и экологии. Получаемый из волластонитовой руды чистый продукт для использования в промышленности составляет порядка 40 %.

Для решения перечисленных выше проблем, связанных с дроблением и измельчением волластонитовой руды, в лаборатории электрогидродинамики и теплообмена кафедры инженерной теплофизики Карагандинского государственного университета им. Е.А. Букетова была разработана экспериментальная установка с использованием электрогидравлического эффекта. Электрогидравлический способ основан на использовании импульсной ударной волны, возникающей в результате искрового разряда в жидкости. Такой способ дробления перспективен, экономичен, экологически чист, легко встраивается в любую технологическую цепь.

Электрогидравлическая установка состоит из пульта управления, высоковольтного генератора импульсных напряжений, коммутирующего устройства с системой защиты и рабочего канала, где производится дробление и измельчение волластонитовых руд.

При прохождении мощного импульса в жидкостной среде, представляющей собой смоченную руду, создается электрической пробой, сопровождающийся гидравлическим ударом большой разрушительной силы.

В устройстве имеется коническая камера объемом  $1,5 \cdot 10^{-3}$  м, в которой установлена линейная система электродов. Положительный электрод располагается вертикально, а отрицательным электродом служит дно металлической камеры полусферической формы. Для получения высоких давлений на фронте ударной волны, дробящих и измельчающих твердые фракции, электрический разряд осуществляется в водном растворе волластонитовой руды.

*Получение наноструктурированных порошков кварца [5–7].* Кварциты месторождения «Надырбай», используемые в работе в качестве основного материала, представлены частицами кварца молочно-белого и серовато-белого цветов. В незначительном количестве встречаются зерна с включениями светло-коричневого цвета.

В работе приведены результаты исследования особенностей электрогидравлического способа разрушения и измельчения кварца для получения частиц минерала заданных параметров.

Электрогидравлический способ для дробления и измельчения кварца в отличие от традиционных способов в своей конструкции не имеет движущихся частей, изготавливается из обычной конструкционной стали. При работе корпус устройства практически не изнашивается, все устройство занимает сравнительно небольшую производственную площадь. Рабочей средой в электрогидравлических дробилках может служить любая жидкость, чаще всего техническая вода. Все это позволяет эффективно совмещать процесс дробления и измельчения кварца.

Для исследования влияния электрогидравлического эффекта на степень дробления и измельчения минерала кварца в лаборатории электрогидродинамики и теплообмена кафедры инженерной теплофизики им. профессора Ж.С.Акылбаева КарГУ им. Е.А. Букетова была разработана и собрана экспериментальная установка, рабочая часть которой приведена на рисунке 4.

Установка состоит: из цилиндрического корпуса — 1, рабочих электродов — 2, крышки — 3, капролановой шайбы — 4 и капролановой втулки — 5.

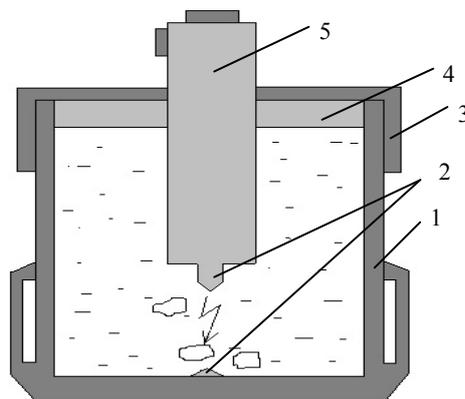


Рисунок 4. Рабочая часть экспериментального стенда для дробления минерала кварца

На рисунках 5, 6 приведены зависимости степени измельчения исследуемого минерала от размеров полученных частиц кварца для разных фракций исходных проб и электрофизических параметров установки. При исходной фракции диаметром 10 мм и длины межэлектродного расстояния  $l_p = 8 \cdot 10^{-3}$  м степень измельчения мелких частиц составляет 3,06 %, а при  $l_p = 12 \cdot 10^{-3}$  м степень мелких частиц растет до 36,7 %.

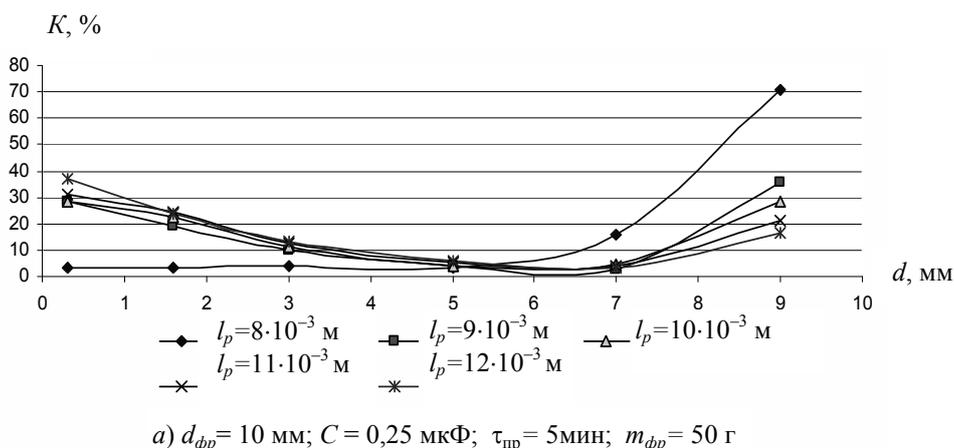
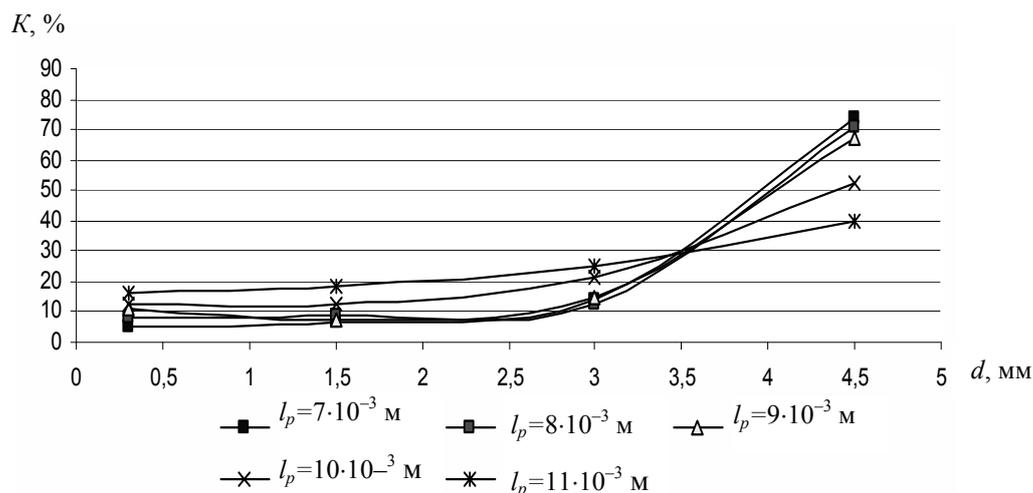


Рисунок 5. Зависимость степени измельчения минерала от размеров обработанных частиц кварца

При диаметре фракций  $d_{фр} = 5$  мм и  $C = 0,5$  мкФ (рис. 6) мы видим, что мелкие частицы диаметром  $d = 0 \div 0,8$  мм дробятся наиболее интенсивно. При межэлектродном расстоянии  $l_p = 7 \cdot 10^{-3}$  м степень измельчения составляет 5,4 %, а при  $l_p = 11 \cdot 10^{-3}$  м степень измельчения составляет 16,5 %.



б)  $d_{фр} = 5$  мм,  $C = 0,5$  мкФ,  $\tau_{пр} = 5$  мин,  $m_{фр} = 50$  г

Рисунок 6. Зависимость степени измельчения от размеров обработанных частиц минерала

Из приведенных графиков можно сделать вывод, что при увеличении межэлектродного расстояния частицы меньшим диаметром дробятся интенсивнее. Предлагаемый способ электрогидравлической обработки водной суспензии кварца позволяет быстро и с минимальными затратами получить кварцевый порошок определенного размера, одновременно улучшить санитарно-гигиенические условия работы и существенно снизить загрязнение окружающей среды.

Электрогидроимпульсная технология переработки фосфорного шлама [7–9]. Эксперименты проводились в частотном диапазоне  $f = 104 \div 106$  Гц, измеренные электрофизические параметры фосфорного шлама сопоставимы с аналогичными характеристиками для слабых электролитов. При параметрах разрядного контура  $U_0 = 25 \div 40$  кВ,  $C = 0,2 \div 0,4$  мкФ, межэлектродном расстоянии  $l_{пр} = 8 \div 18$  мм наблюдается максимальная степень извлечения фосфора из фосфорного шлама, обусловленная действием ударной волны при электровзрыве в жидкости. При обработке фосфорного шлама электрическими разрядами с энергией  $220 \div 340$  Дж наблюдается уменьшение времени сгорания фосфорного шлама, обусловленное появлением «центров» горения с более высоким содержанием фосфора, свободного от оболочки из минеральных и органических примесей. Электрогидроимпульсная установка с иницированием разряда самопроизвольным пробоем формирующего воздушного промежутка в серийном режиме работы может быть представлена как нелинейная динамическая автоколебательная система со свойствами генератора хаотических импульсов с инерционной нелинейностью. В таблице 1 приведены результаты опытно-промышленных испытаний.

Т а б л и ц а 1

Результаты опытно-промышленных испытаний

№ п/п	Количество обработанного фосфорного шлама	Среднее содержание фосфора, %	Продолжительность обработки, мин	Температура обработки фосфорного шлама	Количество выделенного фосфора, т	Степень извлечения фосфора, %
1	2	3	4	5	6	7
1	100	70,8	55	75	28	39,5
2	140	70	90	80	30	30,6
3	140	66,2	120	80	56	59,2
4	120	72,2	80	75	17	19,68
5	35	66	15	75	14	60,8
6	70	58	25	80	14	34
7	80	66,6	40	95	49	92
8	58	68	20	88	14	40,6
9	50	68,2	23	88	28	82

1	2	3	4	5	6	7
10	90	67,2	50	80	21	34,7
11	70	66	40	80	35	73,6
12	120	49,8	70	68	35	51,8
13	140	72	70	75	35	34,7

По результатам опытно-промышленных испытаний было сделано заключение об эффективности электрогидроимпульсного способа переработки фосфорных шламов и возможности внедрения на действующих заводах.

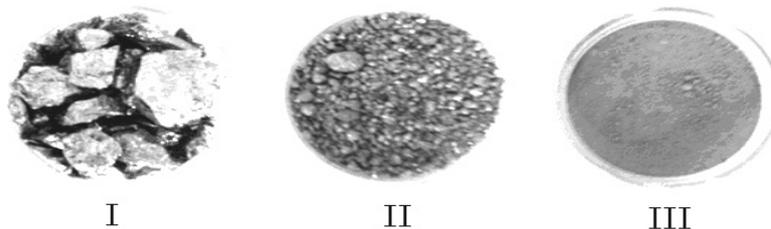
*Электрогидроимпульсная технология переработки металлургического кремния* [11–13]. В проведенных экспериментах исходный диаметр частиц кремния в среднем составил  $10 \cdot 10^{-3} \div 15 \cdot 10^{-3}$  м. Степень измельчения возрастает с увеличением удельной энергии, вводимой в канал разряда, что объясняется тем, что в обрабатываемой руде сначала образуется сеть микротрещин на пути прохождения ударной волны, которая и создает сплошное напряженное состояние.

Основными факторами, влияющими на механизм измельчения, являются интенсивность импульса волны давления, его длительность, характер ввода энергии в канале разряда, общая длительность процесса измельчения, высокоскоростные потоки жидкости, образуемые в результате объемной микрокавитации.

Опыты на электрогидроимпульсной установке проводились при различных значениях энергии разряда (W), емкости конденсаторной батареи (С), межэлектродного расстояния на коммутирующем устройстве ( $l_p$ ) и частоты следования импульсов. На рисунке 7 показаны результаты дробления и измельчения металлургического кремния с помощью электрогидроимпульсной установки.

Водная среда, в которой происходит высоковольтный электрический разряд, является трансформатором энергии, выделившейся в канале разряда и вследствие малой сжимаемости приводит к резкому росту давления. Электрогидроимпульсный способ измельчения позволяет регулировать гранулометрический состав готового продукта с повышенной избирательностью.

Задачей дальнейших исследований для дробления и измельчения кремния явилось определение оптимального значения межэлектродного расстояния и энергии разряда на коммутирующем устройстве.



I — исходный продукт до обработки,  $d_{\text{фрак}} \leq 15 \text{ мм}$ ,

II — после электрогидроимпульсной обработки  $d_{\text{фрак}} = 3 \div 5 \text{ мм}$  ( $l_p = 7 \text{ мм}$ ),

III — диаметры фракции после электрогидроимпульсной обработки  $d_{\text{фрак}} \leq 1 \text{ мм}$  ( $l_p = 11 \text{ мм}$ )

Рисунок 7. Различные фракции измельченного кремния

Влияние межэлектродного расстояния и энергии разряда проводилось при постоянстве других параметров установки, что позволяет выбирать оптимальное значение, необходимое для воспроизведения опытов. Исследования показали, что при всех значениях наблюдается общая закономерность влияния расстояния разрядного промежутка на коммутирующем устройстве на эффективность дробления кремния (рис. 8, 9). С увеличением межэлектродного расстояния устанавливается равномерное дробление кремния. Самым оптимальным значением межэлектродного расстояния на коммутирующем устройстве является  $10^{-2}$  м, и диаметр фракций, подвергающийся наиболее интенсивному разрушению, равен  $d_{\text{фр}} = 10 \cdot 10^{-3}$  м.

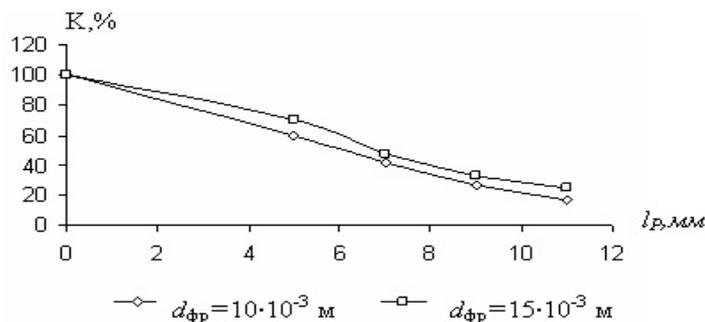


Рисунок 8. Зависимость степени измельчения кремния от величины межэлектродного расстояния

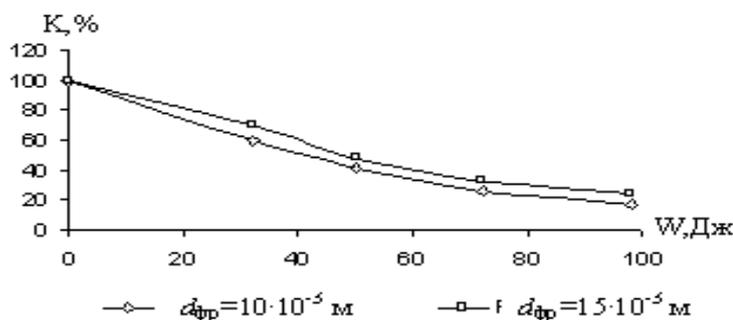


Рисунок 9. Зависимость степени измельчения кремния от энергии разряда на коммутирующем устройстве

Степень измельчения кремния возрастает с увеличением удельной энергии, вводимой в канал разряда, что объясняется тем, что в обрабатываемой руде сначала образуется сеть микротрещин на пути прохождения ударной волны, которая и создает сплошное напряженное состояние. Из особенностей процессов ЭГД следует, что КПД дробилки будет выше, чем более мелкие фракции материала предназначена она выдавать и чем мельче размеры фракций исходного материала. Это объясняется тем, что искра отдает энергию через поверхность распространения ударной волны. Следовательно, чем плотнее материал окружает зону разряда (чем он будет более измельчен), тем рациональнее и полнее расходуется выделяемая каналом разряда энергия. В связи с этим электрогидравлический метод дробления на крупные фракции оказывается менее выгодным по сравнению с существующими методами дробления и, наоборот, с увеличением степени измельчения электрогидравлическое дробление становится наиболее выгодным методом.

Из приведенных графиков можно сделать вывод, что при увеличении межэлектродного расстояния частицы большим диаметром дробятся интенсивнее и наблюдается общая закономерность влияния электрического разряда в жидкости. Полученные данные позволяют выбирать оптимальное значение межэлектродного расстояния, необходимое для воспроизведения опытов.

В таблице 2 представлены результаты элементного состава металлургического кремния после электрогидроимпульсной обработки. Как видно из таблицы, после обработки электрогидроимпульсным способом процентное содержание Si<sub>calc</sub> увеличилось с 99,82 до 99,94 %, процентное содержание элемента Al уменьшилось в среднем до 40 ppm, а элементный состав Fe снизился с 1457 ppm в среднем до 450 ppm.

Таким образом, предлагаемый нами метод и параметры дробления и измельчения являются наиболее приемлемыми в производственных условиях, обеспечивают интенсивное дробление и измельчение минералов. Результаты этих исследований и предложенная авторами электрогидроимпульсная технология могут быть полезны при разработке и создании новой отечественной технологии переработки металлургического кремния и получении материалов высокого качества для развития электроники и солнечной энергетики.

**Результаты элементного состава металлургического кремния  
до и после электрогидроимпульсной обработки**

Sample	Si <sub>calc</sub> (%)	Al (PPM)	P (PPM)	Ca (PPM)	Fe (PPM)	S (PPM)	Mn (PPM)	Ti (PPM)	B (PPM)	Na (PPM)
Параметры исходного материала	99,82	89	16	207	1457	58	109	45	315	30
kr-fracsia-0.315	99,94	50	6	99	477	29	62	29	382	11
kr-fracsia-0.63	99,94	48	15	108	447	13	63	29	353	8
kr-fracsia-1.25	99,95	63	26	78	375	26	54	35	379	10

Sample	Mg (PPM)	K (PPM)	V (PPM)	Cr (PPM)	Ni (PPM)	Cu (PPM)	Sr (PPM)	Zr (PPM)	Ba (PPM)	Pb (PPM)
Параметры исходного материала	12	8	3	79	25	337	1	3	6	5
kr-fracsia-0.315	-11	-1	3	7	4	48	0	1	0	1
kr-fracsia-0.63	4	-1	3	12	4	37	0	1	4	-1
kr-fracsia-1.25	-37	-4	6	9	1	25	0	1	25	2

*Технология переработки углей* [14, 15]. Республика Казахстан наряду с промышленными минералами, имеет огромные месторождения низкосортных углей и большие запасы отходов углеобогащения, нуждающихся в доступных способах их утилизации. Для этого необходимы нетривиальные и комплексные подходы, позволяющие улучшить потребительские свойства угля как энергетического топлива, а также освоить получение на основе угля альтернативного топлива при замене дефицитных природных ресурсов: газообразного и жидкого нефтяного топлива. Для решения указанной выше проблемы весьма перспективны работы по разработке технологии получения и использования водоугольной суспензии (ВУС) и водоугольного топлива (ВУТ).

Применение в промышленности и энергетике низкосортных углей без предварительной обработки нецелесообразно, поскольку улучшение потребительских свойств, а также производство новых материалов и альтернативных топлив возможно только после технологической обработки сырьевых продуктов.

Известные способы обработки минералов и углей механическим путем либо виброволновым методом, а также действующие промышленные установки требуют больших затрат энергии и не всегда являются эффективными в плане экологии и экономии трудоемкости.

В работе приведена оценка эффективности влияния электрогидроимпульсной обработки на структуру и свойства минералов и углей.

В проведенных экспериментах определялись оптимальные параметры дробления угля с применением электрогидроимпульсной технологии, в опытах изменялись энергия электрогидравлического удара и количество импульсов.

Во второй серии опытов изучалось изменение свойств водоугольной суспензии под воздействием ударной волны электровзрыва, в частности, изменение электропроводности исследуемой среды в зависимости от начальной крупности угольных частиц.

На рисунке 10 приведен характерный график зависимости времени пробоя от количества импульсов при различной начальной крупности твердой составляющей водоугольной суспензии гетерогенной среды.

В результате обработки опытных данных установлено, что существенное влияние на проводимость гетерогенной среды оказывает начальная крупность твердых частиц. На первых этапах электрогидравлического воздействия, когда величина твердых частичек в гетерогенной среде колеблется в больших интервалах, время предразрядной стадии максимально.

На рисунке 11 представлены зависимости максимальной амплитуды тока в водоугольной смеси при различном количестве электрогидравлических импульсов.

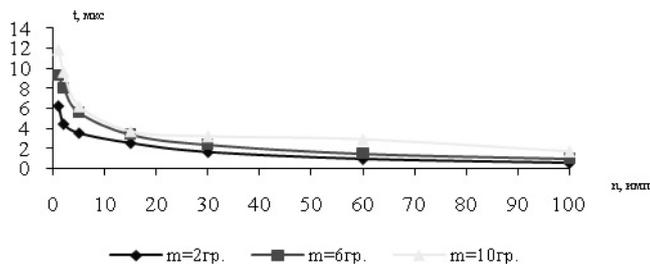


Рисунок 10. Зависимость времени пробоя водоугольной среды от количества импульсов

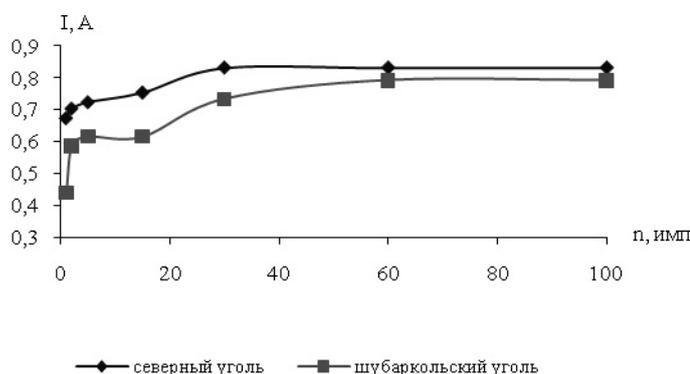


Рисунок 11. Зависимости максимальной амплитуды тока от количества электрогидравлических импульсов

Из графика видно, что амплитуда тока растет с каждым импульсом обработки, т.е. уменьшаются потери энергии на формирование разрядного канала в межэлектродном промежутке в среде водоугольной суспензии.

Анализ проведенных экспериментов указывает на очень важный результат: в процессе обработки угля электрогидравлическим импульсом увеличивается доля мелкодисперсной составляющей гетерогенной среды, в результате чего повышается её проводимость и улучшаются условия для формирования разрядного канала.

Разработанный способ электрогидравлической обработки водных суспензий минералов и углей позволяет быстро и с минимальными затратами получить порошок (смесь) с определенными размерами твердых фракций, изменить его структуру и характеристику, на его основе создавать новые материалы с заданными свойствами, а также одновременно улучшить санитарно-гигиенические условия работы и существенно снизить загрязнение окружающей среды.

## References

- 1 Yutkin L.A. Electro hydraulic effect and its applications in industry. — A.: Machinery, Leningrad. otd th, 1986. — 253 p.
- 2 National Precertificate of RK for the invention № 17856 of 15.08.2006 (byul. number 10 of 10/16/2006 city). Electro-way grinding wollastonite ore. Authors Kusaiynov K., Nusupbekov B.R., Нуғманова А., Murzagalieva A.
- 3 Kusaiynov K., Nusupbekov B.R., Shaymerdenova G.M., Alpysova G.K. Grinding of natural wollastonite // Herold of KSU. Physics series. — 2009. — № 2 (54).
- 4 National Precertificate of RK for the invention № 17857 of 15.08.2006 (byul. number 10 of 10/16/2006 city). Electrohydroimpulse device for crushing and grinding of wollastonite ore. Authors Kusaiynov K., Nusupbekov B.R., Нуғманова А., Murzagalieva A.
- 5 Rodygin A.I. Microstructural analysis of quartz (with guidelines and examples of geological interpretation). — Tomsk, 1994. — P. 3–13.
- 6 Kusaiynov K.K., Nusupbekov B.R., Bulkaïrova G.A. Structural and chaotic patterns of destruction of the mineral quartz, Proceedings of the University (KSU). // Heat-mass exchange and switching phenomena in multiphase media. – Karaganda: Pub. KSU, 2008. — P. 52–58.

- 7 *Kusaiynov K.K., Nusupbekov B.R., Bulkairova G.A.* Investigation of the influence of underwater electrical explosion at the crushing and grinding of the mineral quartz. Deformation and fracture of materials: Proceedings of the I International Conference. — M., 2006. — P. 530–531.
- 8 Precertificate RK № 15946 17/11/2003. Method of processing phosphorus sludge. Authors Kusaiynov K.K., Satybaldin N.M.
- 9 Inventor's certificate of RK № 44471 from 17.11.2003. Method of processing phosphorus sludge. Authors Kusaiynov K.K., Satybaldin N.M.
- 10 *Kusaiynov K.K., Satybaldin N.M.* Investigation of the influence elektrohydraulic-acoustic pulses in the process of burning phosphorus sludge. Chaos and structures in nonlinear systems. Theory and experiment: Mat. IV Int. Science Conf. — Karaganda: Pub. KSU, 2004. — P. 186–189.
- 11 *Khasenov A.K.* Electrohydroimpulse impact of technology on the destruction of metallurgical silicon. Physics and chemistry of Nanomaterials: II International school-conference of young scientists. — Tomsk, 2009. — P. 456–459.
- 12 *Nusupbekov B.R., Khasenov A.K., Shaymerdenova G.M.* Electric pulse method for the destruction of metallurgical silicon // Herald of KSU, Physics Series. — 2008. — № 4 (52). — P. 41–46.
- 13 *Kusaiynov K.K., Nusupbekov B.R., Khasenov A.K.* Electric pulse method of destruction of metallurgical silicon // Mass transfer and pulse phenomena in multiphase media. Proceedings of the University Conf. (KSU). — Karaganda, 2008. — P. 41–46.
- 14 *Kusaiynov K.K., Nusupbekov B.R., Satybaldin N.M.* Effect Electrohydroimpulse treatment on the structure of heavy hydrocarbon compounds. Chaos and structures in nonlinear systems. Theory and Experiment: Proceedings of the 2 and International Conference // ENU. — Astana: ENU, 2008. — P. 267–270.
- 15 *Kusaiynov K.K., Nusupbekov B.R., Bulkairova G.A.* Effect Electrohydroimpulse treatment on the structure and properties of minerals and coal // Herald of KSU. Physics Series. — 2006. — № 4 (44). — P. 47–52.

## К.Кұсаиынов

### **Импульстік технологиялар және нанокұрылымды материалдарды алу**

Мақалада су астындағы электр разрядын пайдалану арқылы өндірістік маңызы бар нанокұрылымды материалдарды алу технологиялары келтірілген. Табиғи пайда болған воллостанит, кварц және кремний минералдарын импульстік электр разрядпен өңдеу арқылы керекті құрылымды заттарды алу тәсілі баяндалған. Импульстік разрядпен әсер ету нәтижесінде Қарағанды және Шұбаркөл көмірлерінің физика-химиялық қасиеттерін өзгерту арқылы жағуға тиімді су-көмір араласпасын алу, қолдану мәселелері қарастырылған. Аталған технологияға байланысты іске асыру тәсілдері мен қондырғылар сұлбалері осы бағытта ғылыммен айналысатын студенттерге, магистранттарға және мамандарға пайдалы болу мүмкін.

## К.Кusainov

### **Impulse technologies and production of nanostructured materials**

The results of studies on the use of electric discharge under water for the development of impulse technology are presented. The technology of cleaning heat exchanger tubes of the scale is described. The results of optimization of electrical parameters of electrohydraulic apparatus are presented. The results of studies on the crushing and grinding of natural minerals, such as vollostanit, quartz and silicon are presented. The possibility of obtaining a coal-water slurry as a result of electric pulse treatment is shown.

А.О.Саулебеков, С.Н.Асылбекова, А.Т.Махабаева, Р.С.Турлыбекова  
Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (e-mail: saulebekov@mail.ru)

## Решение интегро-дифференциального уравнения движения заряженных частиц на примере мультипольно-цилиндрического поля

В работе представлены результаты теоретического расчета и анализа электронно-оптических характеристик электростатического гексапольно-цилиндрического поля, представляющего практический интерес для решения задачи определения энергетического спектра пучков заряженных частиц. На основе аналитического метода решения степенными рядами уравнения движения, представленного в интегро-дифференциальной форме, проведен расчет траекторий заряженных частиц.

*Ключевые слова:* теоретический расчет, анализ, электронно-оптические характеристики, гексапольно-цилиндрическое поле, спектр, пучки заряженных частиц, траектория движения

### 1. Введение

За последнее десятилетие в области корпускулярной оптики накопились важные с практической и теоретической точки зрения проблемы. Повысились требования к корпускулярно-оптическим характеристикам и функциональным возможностям систем. Возникла настоятельная необходимость в разработке теоретических методов, которые позволили бы рассчитывать электронные зеркала с различной формой электродов. В связи с появлением новых областей применения систем корпускулярно-лучевой электроники выдвигаются новые требования к скорости сбора информации, к одновременности получения различных данных и т.д. Актуальность работы определяется значительной ролью принципиально новых решений в электронной оптике, на основе которых становится возможной разработка приборов следующих поколений, значительно превосходящих по своим характеристикам имеющиеся.

В настоящей работе исследуется мультипольно-цилиндрическое поле (МЦП). Мультипольный подход синтеза электростатических полей используется достаточно давно, но в основном такие поля использовались как фокусирующие, отклоняющие и корректирующие элементы [1–6] в электронной и ионной оптике [7].

В серии работ [8–10] аксиально-симметричные мультиполя были применены для улучшения электронно-оптических характеристик энергоанализаторов дефлекторного типа с электростатическими и магнитными полями. В работе [11] построен нелапласов круговой мультиполь и рассмотрена принципиальная возможность корректирующего воздействия его на угловую фокусировку электростатического анализатора дефлекторного типа. Автором работы [12] получены формулы, по которым вычисляются круговые мультиполя в цилиндрической системе координат, а потенциальные поля, базирующиеся на сериях круговых мультиполей, изучены в статье [13]. Метод вычисления мультипольно-цилиндрических полей, основанный на решении задачи Дирихле в цилиндрической системе координат  $(R, \xi)$  с потенциалом в виде  $V \sim \sum_{k=0}^N [A_k \ln R + B_k] R^{2k}$ , распределенным в плоскости  $\xi=0$ , представлен в работе [14].

Приближенно-аналитический метод расчета траекторий заряженных частиц в аксиально-симметричном зеркале с МЦП был предложен в работах [15, 16]. В работе [17] приведены новые классы мультипольных электрических и магнитных полевых структур, на основе которых возможен эффективный синтез новых корпускулярно-оптических элементов.

Основная трудность, возникающая при использовании МЦП в качестве энергоанализующих систем, связана с проблемой аналитического описания траектории движения заряженных частиц в полях неклассического типа и, следовательно, с невозможностью оценки aberrаций, определяющих предельное разрешение фокусирующей системы. С использованием предложенной математической модели траекторного расчета проведены дальнейшие исследования анализирующих свойств МЦП.

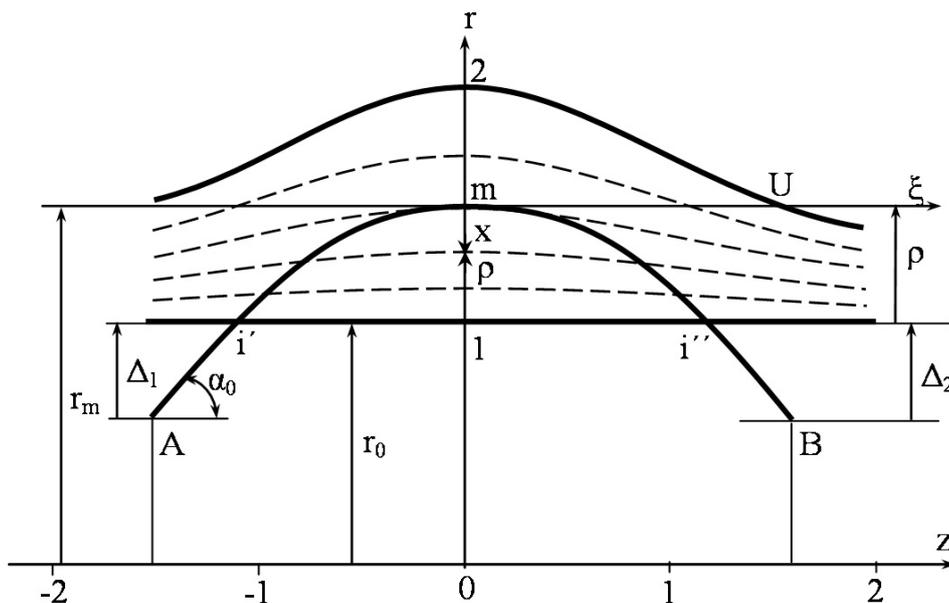
Продолжим исследование осесимметричных лапласовых полей, построенных на основе синтеза гексаполя и цилиндрического поля, начатое в работах [13, 18]. Рассмотрим движение заряженной час-

тицы в гексапольно-цилиндрическом поле (ГЦП), потенциал которого описывается в системе координат  $r, z$  следующим выражением:

$$U(r, z) = \mu Lnr + \gamma U_h(r, z), \tag{1}$$

где  $U_h(r, z) = \frac{1}{2} \left\{ Lnr \left[ z^2 - \frac{1}{2} r^2 - \frac{1}{2} \right] + \frac{1}{2} r^2 - \frac{1}{2} \right\}$  — круговой гексаполь;  $\mu$  и  $\gamma$  — коэффициенты, задающие весовой вклад цилиндрического поля  $Lnr$  и кругового гексаполя соответственно.

Схема энергоанализатора с потенциалом, определяемым выражением (1) для весовых вкладов цилиндрического поля  $\mu=2$  и гексаполя  $\gamma=1$ , изображена на рисунке 1. Поле формируется в пространстве между двумя осесимметричными коаксиальными электродами, внутренний из которых имеет цилиндрическую форму (радиуса  $r_0$ ) и находится под потенциалом земли, на внешний электрод, имеющий криволинейный профиль, подается отклоняющий потенциал  $U_0$ .



А — источник,  $i'$  — входная кольцевая щель,  $i''$  — выходная кольцевая щель, В — приемник

Рисунок 1. Схема энергоанализатора на основе ГЦП

Следуя методике работы [19], переводим точку начала отсчета траектории в ее вершину  $m$  и в эту же точку размещаем начало координат  $x, \xi$ . Все линейные размеры будут выдержаны в долях радиуса внутреннего цилиндрического электрода  $r_0$ :

$$\frac{r}{r_0} = \frac{r_0 + r_0 \rho}{r_0} = 1 + \rho, \quad x = \frac{r_m - r}{r_0} = \rho_m - \rho, \quad \xi = \frac{z}{r_0}. \tag{2}$$

Распределение ГЦП (1) в координатах  $x, \xi$  для  $\mu = 2$  и  $\gamma = 1$  имеет следующий вид:

$$U(x, \xi) = U_0 g(x, \xi) = \frac{U_0}{4} \cdot \left\{ Ln(R-x) \left[ 2\xi^2 - (R-x)^2 + 7 \right] + (R-x)^2 - 1 \right\}, \quad \dots R = 1 + \rho_m \dots \tag{3}$$

## 2. Решение интегро-дифференциального уравнения движения заряженных частиц

Исходя из закона сохранения энергии при движении заряженной частицы в статическом потенциальном поле и следуя методике работы [20], можно вывести интегро-дифференциальное уравнение траектории движения заряженной частицы в предложенном ГЦП:

$$(\xi')^2 \left[ g_0 - g_x + \int_0^x Ln(R-x) \xi \xi' dx \right] = P^2 Ctg^2 \alpha_0 + f_m - \int_0^x Ln(R-x) \xi \xi' dx, \tag{4}$$

где 
$$\xi' = \frac{d\xi}{dx}, \quad g_o = g(x_m, \xi_m) = \text{Ln}(R) \left[ -\frac{R^2}{4} + \frac{7}{4} \right] + \frac{R^2}{4} - \frac{1}{4}, \quad g_x = g(x, \xi(x)), \quad (5)$$

$$f_m = \int_0^{\rho_m} \frac{\partial g(x, \xi)}{\partial \xi} \frac{d\xi}{dx} dx = \int_0^{\rho_m} \text{Ln}(R-x) \xi \xi' d\xi \quad (6)$$

и  $P_o^2 = \frac{W}{qU} \text{Sin}^2 \alpha_o$  — параметр отражения, связывающий геометрические и энергетические параметры зеркала.

Как и в работах [19, 20], для решения интегро-дифференциального уравнения (4) используем метод разложения решения уравнения  $\xi$  в дробно-степенной ряд:

$$\xi = \sqrt{x} \sum_0^n C_n x^n. \quad (7)$$

Радиальную составляющую точки поворота траектории  $R=1+\rho_m$ , необходимую для расчета  $\xi$ , определим из уравнения (4), используя условие  $x=\rho_m$ . В этом случае

$$(\xi')^2 = \text{Ctg}^2 \alpha_o, \quad g_{x=\rho_m} = 0 \quad \text{и} \quad g_o + f_m = P^2. \quad (8)$$

Подставив (5) в (8), приходим к следующему трансцендентному и неявному относительно  $R$  уравнению:

$$\text{Ln} R = \frac{4(P^2 - f_m) - R^2 - 1}{7 - R^2}, \quad (9)$$

из которого  $R$  можно определить методом последовательных приближений. В качестве нулевого приближения используем параметр цилиндрического зеркального анализатора  $R_o = \exp(P^2)$  [21].

Приведем конечные результаты расчета, в котором точность определения  $\xi$  ограничивалась величиной  $C_6 x^{15/2}$ , а значение параметра  $\rho_m=R-1$  получено в виде разложения в ряд по величине параметра отражения зеркала  $P$  с точностью до 14 порядка включительно. Все расчеты выполнены с помощью программного средства Mathcad Professional.

$\rho_m$  — величина максимального радиального проникновения частицы в отклоняющее поле:

$$\begin{aligned} \rho_m = & 0.5P^2 + 0.125P^4 + (0.03125 - 0.0625 \text{Ctg}^2(\alpha_o))P^6 + (0.01302 - 0.07986 \text{Ctg}^2(\alpha_o))P^8 + \\ & + (0.00638 - 0.06671 \text{Ctg}^2(\alpha_o) + 0.01736 \text{Ctg}^4(\alpha_o))P^{10} + \\ & + (0.00316 - 0.05334 \text{Ctg}^2(\alpha_o) + 0.04371 \text{Ctg}^4(\alpha_o))P^{12} + \\ & + (0.00164 - 0.04207 \text{Ctg}^2(\alpha_o) + 0.06444 \text{Ctg}^4(\alpha_o) - 0.00608 \text{Ctg}^6(\alpha_o))P^{14} + \dots \end{aligned} \quad (10)$$

$\xi_m$  — проекция траектории на ось симметрии зеркала от точки входа траектории в поле до точки поворота траектории  $m$  определяется уравнением (11) при условии  $x = \rho_m$ :

$$\xi_m = \xi(x)_{(x=\rho_m)} = \sqrt{\rho_m} \cdot C_o S, \quad (11)$$

где 
$$C_o = \text{Ctg} \alpha_o \sqrt{2.0P^2 + P^4 + 0.625P^6 + (0.52778 - 0.125 \text{Ctg}^2 \alpha_o)P^8 + (0.39444 - 0.26042 \text{Ctg}^2 \alpha_o)P^{10} + (0.28916 - 0.39505 \text{Ctg}^2 \alpha_o + 0.03472 \text{Ctg}^4 \alpha_o)P^{12} + (0.21427 - 0.49110 \text{Ctg}^2 \alpha_o + 0.12235 \text{Ctg}^4 \alpha_o)P^{14} + \dots}, \quad (12)$$

$$\begin{aligned}
 S = & 1 - 0.04167P^2 - (0.03073 + 0.02083 \operatorname{Ctg}^2 \alpha_o)P^4 \\
 & + (-0.02755 - 0.00920 \operatorname{Ctg}^2 \alpha_o)P^6 + \\
 & + (-0.01300 + 0.00390 \operatorname{Ctg}^2 \alpha_o + 0.00412 \operatorname{Ctg}^4 \alpha_o)P^8 + \\
 & + (-0.00653 + 0.01381 \operatorname{Ctg}^2 \alpha_o + 0.00638 \operatorname{Ctg}^4 \alpha_o)P^{10} + \\
 & + (-0.00423 + 0.01670 \operatorname{Ctg}^2 \alpha_o + 0.00379 \operatorname{Ctg}^4 \alpha_o - 0.00125 \operatorname{Ctg}^6 \alpha_o)P^{12} + \\
 & + (-0.00216 + 0.01594 \operatorname{Ctg}^2 \alpha_o - 0.00297 \operatorname{Ctg}^4 \alpha_o - 0.00360 \operatorname{Ctg}^6 \alpha_o)P^{14} + \dots
 \end{aligned} \tag{13}$$

В силу симметрии «возвратной» траектории относительно оси  $r$  полная проекция траектории на ось симметрии  $z$  от источника А до его изображения В есть следующая сумма:

$$l = \frac{L}{r_o} = \Delta \operatorname{Ctg} \alpha_o + 2 * \xi_m, \quad \Delta = \Delta_1 + \Delta_2. \tag{14}$$

### 3. Результаты расчетов

Для анализа характеристик электростатического гексапольно-цилиндрического энергоанализатора были рассчитаны коэффициенты пространственной фокусировки 1, 2 и 3-го порядков:

$$\frac{dl}{d\alpha}, \frac{d^2l}{d\alpha^2}, \frac{d^3l}{d\alpha^3}. \text{ Найдены условия угловой фокусировки второго порядка } \frac{dl}{d\alpha} = \frac{d^2l}{d\alpha^2} = 0. \text{ Проведен}$$

анализ основных электронно-оптических параметров анализатора, рассчитанных в зависимости от параметра отражения  $P$  и удовлетворяющих условиям угловой фокусировки второго порядка:  $\alpha_o$  — угол входа траектории;  $\Delta = \Delta_1 + \Delta_2$  — величина суммарного удаления источника и его изображения от внутреннего цилиндрического электрода;  $\rho_m$  — координата точки поворота траектории;  $\xi_m$  — половинная проекция «возвратной» траектории на ось симметрии в поле зеркала;  $l$  — фокусное расстояние;  $D = \partial l / \partial \varepsilon$  — относительная линейная дисперсия по энергии, определяемая дифференцированием уравнения (12) по  $\varepsilon = \frac{\Delta \omega}{\omega}$ ;

$A_{III} = \frac{1}{3!} \frac{d^3l}{d\alpha^3}$  — кубическая угловая aberrация;

$\Delta l = l(\alpha) - l(\alpha_o)$  — aberrационное расширение изображения в фокусе зеркала и  $\delta$  — удельная дисперсия по энергии.

Все расчеты выполнены в пределах значений  $0 < P < 1$ . Расчеты для  $P > 1$  не будут иметь достаточной точности, так как дробно-степенной ряд, используемый для расчета проекции траектории движения частиц  $\xi$ , будет расходящимся.

Анализ данных показывает постепенное увеличение электронно-оптических характеристик зеркального энергоанализатора с ростом параметра отражения  $P$ . Исключение составляет пространственная кубическая aberrация  $A_{III}$ , которая вначале растет до некоторого максимального значения, а затем спадает до минимума при  $P > 0.90$ . Это ведет к уменьшению величины aberrационного расширения изображения  $\Delta l = l(\alpha) - l(\alpha_o)$  в этой области значений  $P$ .  $\Delta = \Delta_1 + \Delta_2$  — величина суммарного удаления источника и его изображения от внутреннего цилиндрического электрода при любых значениях параметра  $P$  остается меньше 1. Это значит, что в предложенном зеркальном энергоанализаторе на основе ГЦП реализуется режим угловой фокусировки второго порядка только для схем фокусировки из кольцевого источника в кольцевое изображение.

Если кольцевые щели А и Б узкие, а угловая расходимость пучка велика, то мерой разрешающей способности может служить величина удельной дисперсии, равная отношению линейной дисперсии по энергии к ширине линии изображения в фокусе зеркала  $\delta = D / |\Delta l|$ . Величина удельной дисперсии по энергии, рассчитанная для широких пучков частиц с начальным угловым разбросом в  $16^\circ$  ( $\Delta \alpha = \alpha - \alpha_o = \pm 8$ ), достигает максимума в области минимальной величины aberrационного расширения изображения  $\Delta l$ .

В качестве наиболее оптимальной конструкции для энергоанализа выберем вариант схемы фокусировки с минимальной пространственной аберрацией:  $P=0.9232$ ,  $\alpha_m=43.5506^\circ$ ,  $\rho_m=0.4405$ ,  $z_m=1.1034$ ,  $\Delta=\Delta_1+\Delta_2=0.7800$ . Для выбранной схемы анализатора, приведенной на рисунке 1, удельная дисперсия равна  $\delta=405.71$ , что примерно в 3 раза больше по сравнению с аналогичным гексапольно-цилиндрическим зеркалом с  $\mu=5/2$ , предложенным в [3], и в 6 раз превышает удельную дисперсию цилиндрического зеркального анализатора, имеющего для лучшей схемы фокусировки «ось-ось»  $\delta=65.5$  [21].

Таким образом, предлагаемый зеркальный анализатор на основе ГЦП за счет возможности острой фокусировки широких пучков заряженных частиц имеет значительное преимущество в разрешающей способности по сравнению с существующими аналогичными электронными зеркалами.

## References

- 1 *Harald Rose*. Design of high-performance aberration corrector // VII International Conference on Charged particle optics. — Trinity College, Cambridge, England, 2006. — P. 3.
- 2 *Konenkamp R., Rempfer G., Word R., Almaraz L. etc.* First results obtained with an aberration-corrected PEEM employing a hyperbolic electron mirror // VII International Conference on Charged particle optics. — Trinity College, Cambridge, England, 2006. — P. 8.
- 3 *Liu H., Rouse J., Wang L., Munro E.* Software for designing multipole aberration corrector // VII International Conference on Charged particle optics. — Trinity College, Cambridge, England, 2006. — P. 19–20.
- 4 *Muller H., Uhlemann S., Hartel P., Haider M.* Aberration-Corrected optics from an idea to a device // VII International Conference on Charged particle optics. — Trinity College, Cambridge, England, 2006. — P. 77–78.
- 5 *Dellby N., Krivanek O.L., Murfit M.F.* Optimized quadrupole-octupole C3/C5 aberration corrector for STEM // VII International Conference on Charged particle optics. — Trinity College, Cambridge, England, 2006. — P. 79–80.
- 6 *Baranova L.A., Read F.H., Cubric D.* Computer simulations of hexapole aberration correctors // VII International Conference on Charged particle optics. — Trinity College, Cambridge, England, 2006. — P. 81.
- 7 *Siladi M.* Electron and ion optics. — M.: 1990. — P. 639.
- 8 *Zashkvara V.V., Tyndyk N.N.* Electrostatic axially symmetric multipole in deflector-type analyzers // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section A. — 1992. — A 313. — P. 315–327.
- 9 *Zashkvara V.V., Tyndyk N.N.* Axially symmetric multipole in magnetic analyzers // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section A. — 1992. — A 321. — P. 439–446.
- 10 *Zashkvara V.V., Tyndyk N.N.* Two-sector electrostatic deflector based on superposition of cylindrical field and axially symmetric multipoles // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section A. — 1993. — A 328. — P. 416–434.
- 11 *Zashkvara V.V., Tyndyk N.N.* Not Laplace circular multipoles // Journal of Technical Physics. — 1995. — Vol. 65. — No. 7. — P. 154–166.
- 12 *Zashkvara V.V.* On circular multipole calculations // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section A. — 1995. — A 354. — P. 171–174.
- 13 *Zashkvara V.V., Tyndyk N.N.* Potential fields based on circular multipole series // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section A. — 1996. — A 370. — P. 452–460.
- 14 *Zashkvara V.V., Tyndyk N.N.* The method for the calculation of multipole-cylindrical fields // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section A. — 1999. — A 370. — P. 223–231.
- 15 *Zashkvara V.V., Ashimbaeva B.U., Chokin K.Sh.* Calculation of trajectories in a multipole cylindrical field // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. — 2002. — 122. — P. 195–202.
- 16 *Zashkvara V.V., Ashimbaeva B.U., Chokin K.Sh., Masyagin B.E.* Calculation the trajectories of charged particles in the electrostatic nonuniform field // Proceedings of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. — 2000. — № 2. — P. 72–78.
- 17 *Golikov Yu.K., Solovyov K.V.* New analytical representation of the multipole electromagnetic structures // Applied Physics. — 2006. — No. 6. — P. 5–8.
- 18 *Zashkvara V.V., Tyndyk N.N.* Axisymmetric electrostatic multipoles and their application // Journal of Technical Physics. — 1991. — Vol. 61. — No. 4. — P. 148–157.
- 19 *Ashimbaeva B.U., Chokin K.Sh., Saulebekov A.O.* Focusing Properties of a mirror analyzer with hexapole cylindrical field // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. — 2005. — 143. — P. 29–32.
- 20 *Ashimbaeva B.U., Chokin K.Sh. and Saulebekov A.O.* Focusing properties of the electrostatic mirror with hexapole cylindrical field // Applied Physics. — 2008. — No. 2. — P. 74–78.
- 21 *Zashkvara V.V., Korsunsky M.I., Kosmachev O.C.* The focusing properties of electrostatic mirror with a cylinder field // Journal of Technical Physics. — 1966. — Vol. 36. — No. 1. — P. 132–138.

А.О.Сәулебеков, С.Н.Асылбекова, А.Т.Махабаева, Р.С.Тұрлыбекова

### **Мультипольді-цилиндрлік өрістер мысалында зарядталған бөлшектер қозғалысының интегралдық-дифференциалдық теңдеуін шешу**

Мақалада зарядталған бөлшектер шоқтарының энергетикалық спектрін анықтау есебін шешуге практикалық қызығушылық тудыратын электростатикалық гексапольді-цилиндрлік өрістің электронды-оптикалық сипаттамаларын талдау және теориялық есептеу нәтижелері көрсетілген. Интегралдық-дифференциалдық түрде берілген қозғалыс теңдеуін дәрежелік қатар бойынша шешудің аналитикалық әдісі негізінде зарядталған бөлшектер траекториясын есептеу жүргізілді.

A.O.Saulebekov, S.N.Assylbekova, A.T.Makhabayeva, R.S.Turlybekova

### **Solution of integral differential equation of charged particles motion on the example of multipole cylindrical field**

In the present work the results of theoretical calculation and analyze of electron-optical characteristics of electrostatic hexapole cylinder field, having the practical significance in solving of energy spectrum determination problems have been given. On a base of the power-series analytical method of solution of the equation of motion presented in integral differential form the trajectories of charged particle are calculated.

---

# КОНДЕНСАЦИЯ ЛАНГАН КҮЙДІҢ ФИЗИКАСЫ ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 539.21:539.12.04:669.3

А.В.Русакова

*Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д.Серикбаева, Усть-Каменогорск  
(e-mail: arussakova@gmail.com)*

## **Влияние облучения тяжелыми ионами высоких энергий на структурные изменения различных материалов**

Показано влияние облучения тяжелыми ионами  $^{84}\text{Kr}^+$  на характеристики технически чистых металлов Fe и Ni. Установлено, что во всех случаях наблюдается упрочнение поверхности данных металлов за счет ионного вытравливания менее твердых фазовых составляющих. Наблюдается соответствующее травлению формирование шероховатой поверхности. Энергодисперсионный анализ технически чистых материалов Fe, Ni, Mo показал, что в приповерхностном слое исследованных образцов обнаруживается повышенное содержание углерода. На основе известных формул и рисунков, сделанных с помощью АКМ, показано что облучение тяжелыми ионами играет важную роль в модификации свойств металлов и их сплавов.

*Ключевые слова:* облучение, тяжелые ионы, металлы, приповерхностный слой, модификация, энергодисперсионный анализ.

В последнее время модификация металлургических свойств металлов с помощью метода прямого внедрения энергетических ионов успешно реализуется на производствах, а физика процессов, приводящих к нужному изменению свойств, широко исследуется. Об этом свидетельствует большое число работ по имплантационной металлургии, проводимых в разных странах [1–5]. Их целью является получение металлов и сплавов с заданными поверхностными свойствами, с повышенной коррозионной и радиационной стойкостью, механически прочных и износостойких. Наряду с возможностью управления поверхностными свойствами металлов и сплавов имплантационная металлургия позволяет получать важную информацию о микроскопических аспектах металлургии и о возможных механизмах упрочнения поверхности [1].

Параллельно идут исследования физических процессов и разработка технологии. При этом основное внимание сосредоточено на исследовании тонкого приповерхностного слоя, порядка длины пробега имплантируемых ионов в веществе (1–100 нм). В указанном приповерхностном слое при ионной имплантации происходит изменение химического состава (легирование) и структуры в широком смысле слова (образование выделений, перестройка кристаллической решетки, аморфизация, образование радиационных дефектов, изменение дислокационной структуры и т.п.).

Вторичные фазы, образующиеся в результате облучения, оказывают существенное влияние на свойства металлов [6]. При больших дозах облучения, когда концентрация имплантированной примеси превышает предел растворимости, а также при нагреве мишени в процессе или после имплантации до температуры, при которой атомы становятся подвижны, примеси могут выпасть из раствора в виде преципитатов, образуя в итоге вторичные фазы [7]. Результаты исследований условий выпадения вторичных фаз в процессе ионной бомбардировки свидетельствуют о том, что большое влияние на процесс зарождения и роста преципитатов оказывают радиационные дефекты в имплантированном слое.

При бомбардировке целого ряда металлов (Cu, Al, Ni, Co, Fe) ионами различных элементов в условиях комнатной температуры наблюдается аморфизация поверхности облученных металлов [8].

Измерения нанотвердости по поперечному шлифу ионно-легированных образцов позволяют сделать заключение как о нанотвердости поверхностного слоя, так и о глубине слоя с измененными свойствами [9]. Глубина слоя с измененными свойствами на 3–4 порядка превышает пробег ионов  $^{84}\text{Kr}$ , причем толщина этого слоя существенно зависит от вида примеси в металлах. Согласно работам [10, 11] такой эффект обусловлен радиационно-стимулированной диффузией атомов, внедренных в металл в процессе облучения. По данным работы [12] при одном и том же режиме облучения ионами  $\text{Ni}^+$  нанотвердость аустенитной стали 12X18H10T возрастает  $\sim$  в 1.3 раза, а мартенситно-ферритной стали IX13 — уменьшается по сравнению с необлученными образцами, что свидетельствует о влиянии роли природы облучаемой мишени на характер изменения поверхностных свойств. Величина нанотвердости существенно зависит от дозы облучения — при больших дозах облучения увеличение нанотвердости обусловлено образованием на поверхности карбидов металла. В настоящей работе представлены и проанализированы результаты влияния облучения высокоэнергетическими ионами  $^{84}\text{Kr}$  на различные материалы (Fe, Mo, Ni).

Цель работы: на основе анализа новых экспериментальных результатов установить влияние облучения на изменение структурно-фазового состояния различных материалов с использованием новейших приборов и оборудования.

### *Экспериментальная часть*

**Материалы и методы физического эксперимента.** В качестве материалов исследования были выбраны плоские образцы Fe, Mo и Ni технической чистоты. Для достижения хорошего качества поверхности образцы перед облучением электролитически полировали. Исходный материал был в виде прокатных листов, толщиной 0,3 мм. Из них с помощью специально разработанного штампа изготавливали образцы в виде двойной лопатки с размерами в рабочей области 10x3,5 мм. Полученные образцы облучали ионами криптона  $^{84}\text{Kr}$  при комнатной температуре на ускорителе DC-60 ИЯФ НЯЦ РК (Астана) ( $E = 1.56\text{МэВ/нуклон}$ ,  $\Phi = 1 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>). До и после облучения исследовали топографию поверхности при помощи инверсионного металлографического микроскопа Olympus GX51. Исследования структуры поверхности и морфологии проводили методами сканирующей электронной микроскопии на JSM-7500F («JEOL», Япония) с приставкой энергодисперсионного анализа INCA ENERGY («OXFORD INSTRUMENTS», Великобритания). Измеряли нанотвердость и исследовали топографию поверхности при помощи атомно-силового микроскопа NT-206 (Белоруссия). Перед испытаниями калибровка проводилась на кремнии. При измерении нанотвердости покрытий нагрузка на индентор изменялась в интервале от 0.4 до 20 мН. Для каждого образца было проведено более 15 измерений в различных точках. После этого данные усреднялись по всему образцу. Пределы допускаемых погрешностей измерений  $\pm 10\%$ . По данным эксперимента были рассчитаны значения нанотвердости и модуля Юнга поверхности исходных и облученных образцов.

Коэффициент распыления ( $Y$ ), характеризующий среднее число атомов, удаляемых с поверхности твердого тела одной падающей частицей [12; 13], рассчитывали по следующей формуле:

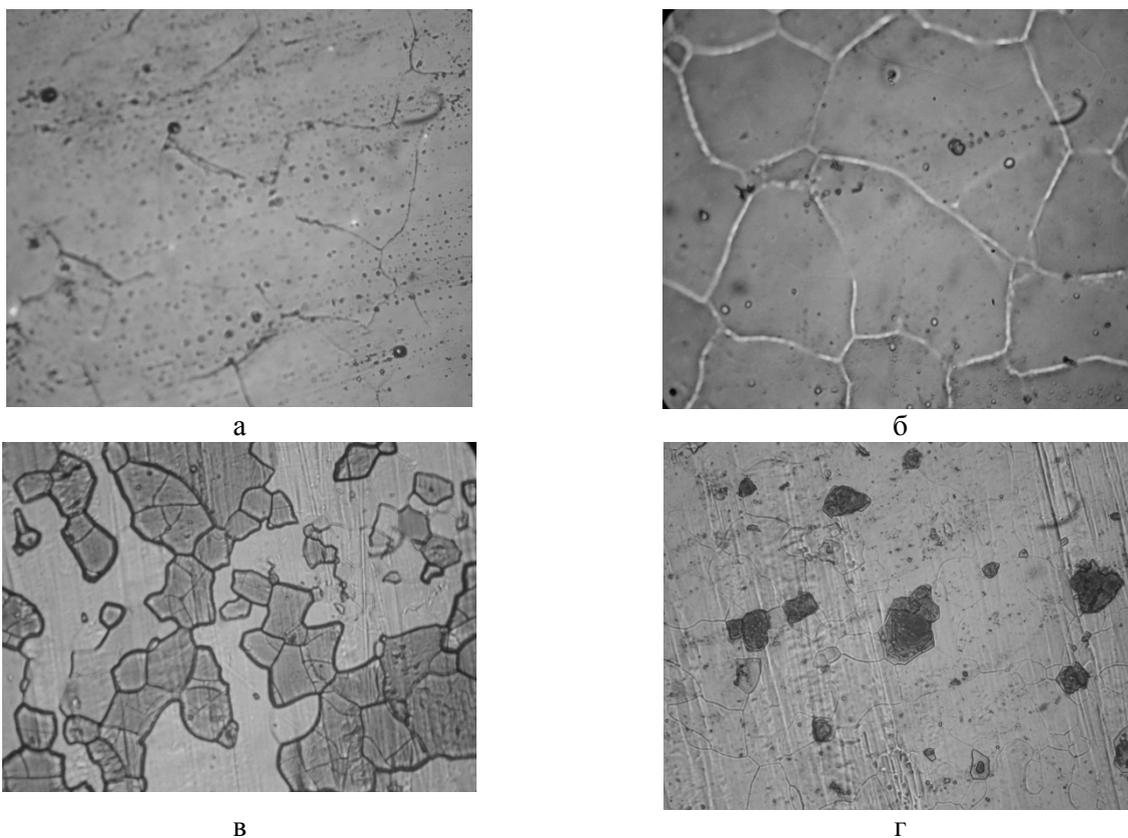
$$Y = 2.67 \cdot 10^3 \cdot \frac{h/t \cdot \rho}{A \cdot j},$$

где  $h$  — высота ступеньки (мкм);  $\rho$  — плотность распыляемого материала (г/см<sup>3</sup>);  $t$  — время травления (час);  $A$  — атомная масса в а.е.м.;  $j$  — плотность ионного тока в пучке в мкА/см<sup>2</sup>.

### *Результаты и их обсуждение*

**Морфология поверхности облученных образцов.** На рисунке 1 приведены фотографии микроstructures поверхностных слоев чистых металлов и металлов, облученных ионами  $^{84}\text{Kr}$ . Из представленных фотографий видно, что результат воздействия пучка ионов  $^{84}\text{Kr}$  на различные материалы существенно отличен. Например, до облучения поверхность Fe была достаточно гладкой, кое-где прорисовывались очертания границ зерен (рис. 1а). После облучения мы отчетливо видим кристаллическое зерно, при этом граница зерна меньше подверглась распылению, чем матрица (рис. 1б). Объяснить это можно тем, что мягкие структурные составляющие образца при длительном облучении «распыляются», в то время как более твердые составляющие сохраняются. У Mo же, напротив, произошло сглаживание поверхности в процессе облучения. До облучения на образце видны различные

структурные составляющие (окрашены другим цветом) (рис. 1в), различающиеся по твердости. После облучения поверхность образца распыляется, стравливается, прежде всего, исчезают выделения по границам зерен, имеющие иную химическую природу (рис. 1г).



Fe (а), Mo (в) и облученных ионами  $^{84}\text{Kr}$  с энергией 1,56 МэВ/нуклон, флюенс  $\Phi = 1 \cdot 10^{15}$  ион/см $^2$  — Fe (б) и Mo (г), x500

Рисунок 1. Фотографии структуры поверхности чистых материалов

Таким образом, можно сделать вывод, что при облучении Fe, как и при облучении Mo, матрица стравливается сильнее, чем границы зерен, это может быть связано как с плотностью материала ( $\rho_{\text{Fe}} = 7.87$  г/см $^3$ ;  $\rho_{\text{Mo}} = 10.22$  г/см $^3$ ), так и с различиями в кристаллографической ориентации отдельных составляющих.

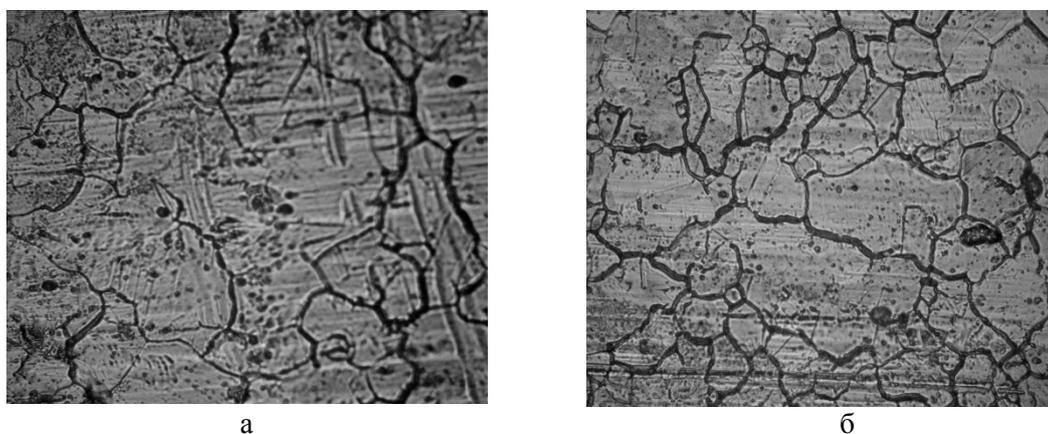


Рисунок 2. Фотографии структуры поверхности Ni до облучения (а) и после облучения ионами  $^{84}\text{Kr}$  с энергией 1,56 МэВ/нуклон, флюенс  $\Phi = 1 \cdot 10^{15}$  ион/см $^2$  (б), x500

Из представленных фотографий (рис. 2.) структуры поверхности образцов Ni, облученных ионами  $^{84}\text{Kr}$  с энергией 1,56 МэВ/нуклон до флюенса  $1 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> (индекс *a* на рис. 2 соответствует необлученной поверхности, индекс *b* — облученной), видно, что поверхность практически гладкая. Заметно значительно более сильное распыление никеля на границах зерен. Таким образом, при больших флюенсах облучения коэффициент распыления с поверхности зерна Ni близок к коэффициенту распыления с границ зерен, т.е. из области, где нарушена кристаллическая структура металла.

**Энергодисперсионный анализ облученных образцов.** Энергодисперсионный анализ технически чистых материалов (Fe, Ni, Mo) (рис. 3) показывает, что в приповерхностном слое образцов Fe и Ni обнаруживается повышенное содержание углерода. Это может быть связано с облучением в низком вакууме (остаточное давление порядка  $10^{-4}$  Па), так как в результате полимеризации углеводородов на поверхности мишени происходит быстрый рост пленки загрязнений, что, в свою очередь, приводит к обогащению поверхностного слоя мишени кислородом и углеродом.

Также отмечается, что в поверхностном слое Mo присутствует кислород, тем самым образуя оксид молибдена ( $\text{MoO}_2$ ) на поверхности образца. Таким образом, можно предположить, что существует некая пороговая доза имплантации, до достижения которой процессу мешает тонкая пленка естественного окисла на поверхности, распыляемая более высокоэнергетическими ионами.

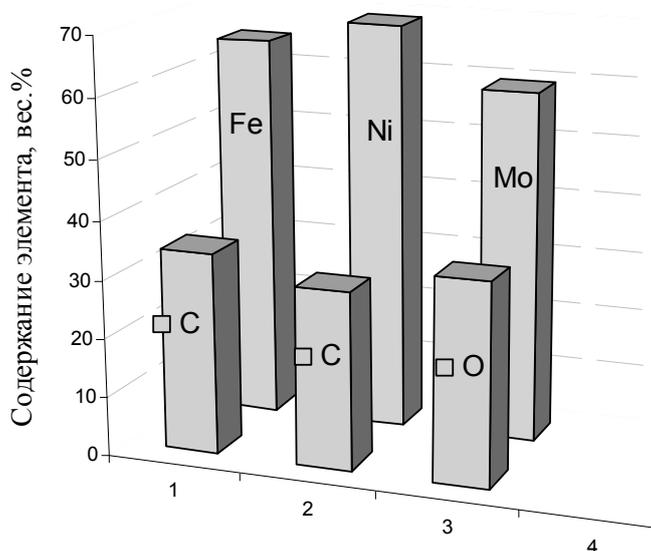
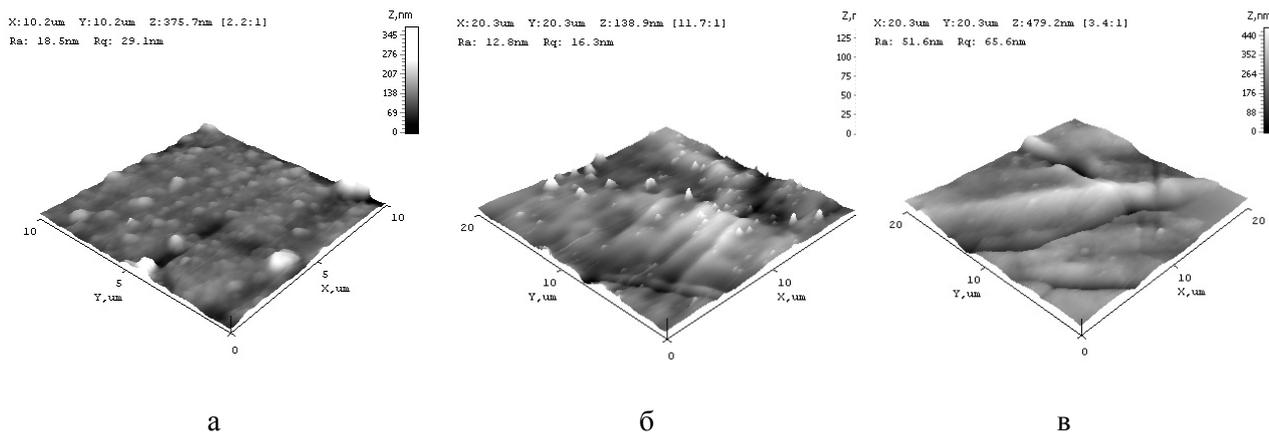


Рисунок 3. Микроанализ различных образцов: Fe, Mo, Ni

**Топографический анализ и нанотвердость образцов.** Поверхность образцов до воздействия на нее ионов криптона достаточно ровная, высота отдельных пиков не превышает 10 нм. Снимки поверхностей образцов, снятые на атомно-силовом микроскопе после воздействия на них высокоэнергетически тяжелых ионов  $^{84}\text{Kr}$ , представлены на рисунке 4.

Произведенные измерения высоты шероховатостей показывают, что высота отдельных пиков составляет 75 нм для Fe и 12 и 90 нм для Mo и Ni соответственно.

По снимкам АСМ и общепринятой формуле можно рассчитать коэффициент распыления для данных материалов (см. табл.). Полученные данные показывают связь коэффициента распыления с плотностью распыляемого образца. У Fe и Ni плотность практически одинакова ( $7,87 \text{ г/см}^3$  — Fe;  $8,91 \text{ г/см}^3$  — Ni), поэтому и коэффициенты распыления отличаются незначительно. Данные хорошо согласуются с металлографическими снимками, где заметно происходящее при облучении «вытравливание поверхности». У молибдена, наоборот, плотность высокая ( $10,22 \text{ г/см}^3$ ), поэтому коэффициент распыления низкий и составляет всего 45 атомов/ион, металлография же облученных образцов, в отличие от Fe и Ni, показывает сглаживание поверхности.



Fe (а), Mo (б), Ni (в)

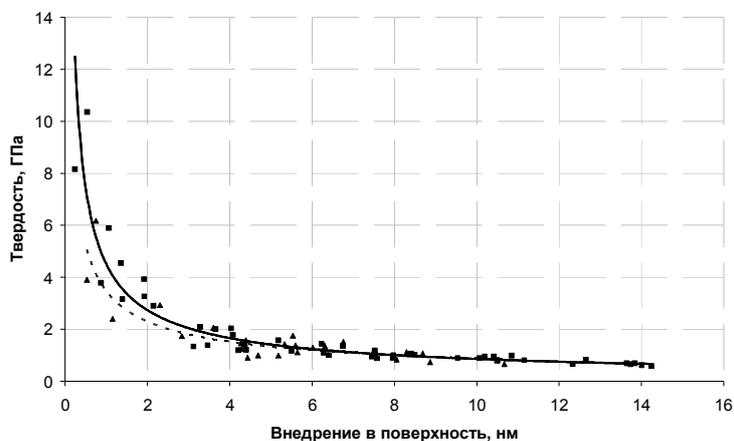
Рисунок 4. Топография поверхности различных материалов

Т а б л и ц а

**Экспериментальные результаты коэффициента распыления**

Материал	Высота ступеньки, мкм	Коэффициент распыления, ат/ион
Fe	0.075	375
Mo	0.012	45
Ni	0.090	483

Анализ нанотвердости показывает, что при облучении Fe и Ni ионами криптона ( $E=1.56$  МэВ/нуклон, флюенс  $1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>) на поверхности этих материалов формируются покрытия с повышенной прочностью (рис. 5, 6).



— Исходная поверхность образца; — Облученная поверхность

Рисунок 5. Зависимость среднего контактного давления от нагрузки для Ni

Твердость облученного железа  $\approx$  в 10 раз превышает твердость исходного образца, а твердость облученного никеля на 20 % больше твердости исходного.

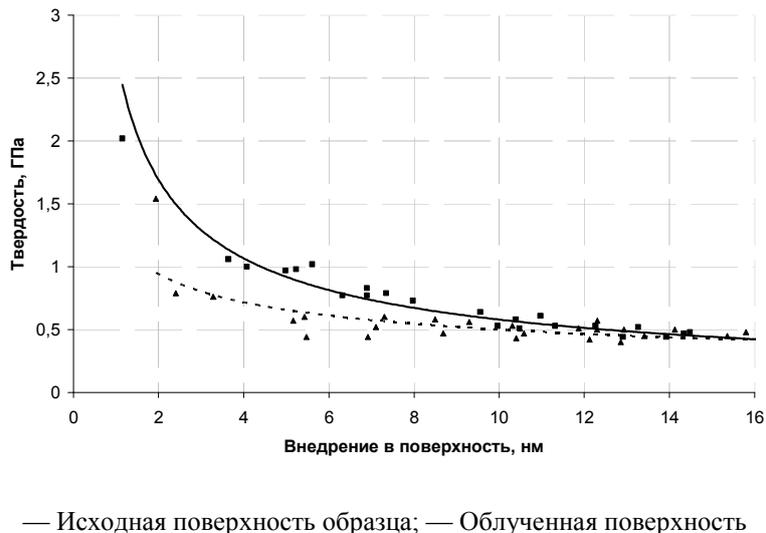


Рис. 6. Зависимость среднего контактного давления от нагрузки для Fe

График зависимости среднего контактного давления от нагрузки для Mo показывает, что твердость облученного образца почти в 2 раза ниже плотности исходного образца. Это может быть связано с образованием оксида молибдена ( $\text{MoO}_2$ ) на поверхности в процессе облучения. Известно, что оксид молибдена — это мягкое кристаллическое вещество со слоистой структурой, и толщина данной пленки составляет приблизительно 6,5 нм (рис. 7).

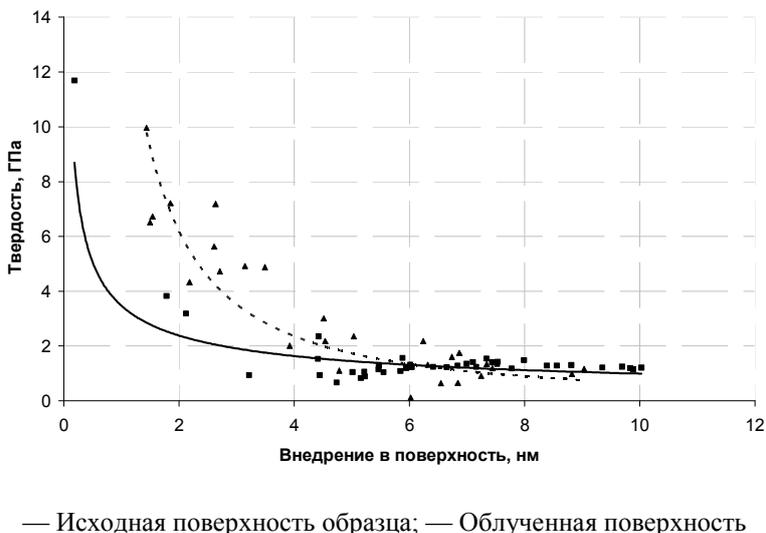


Рисунок 7. Зависимость среднего контактного давления от нагрузки для Mo

### Выводы

Облучение некоторых чистых материалов высокоэнергетически тяжелыми ионами приводит не только к образованию карбидов на поверхности, но и к высокой шероховатости и упрочнению поверхности. Облучение технически чистого молибдена ионами  $^{84}\text{Kr}$  приводит к образованию оксида молибдена в приповерхностном слое и, как следствие, уменьшает прочность.

Имплантация ионами  $^{84}\text{Kr}$  материалов из железа и никеля приводит к значительному повышению (на порядок величины) нанотвердости облученной поверхности. Измерение нанотвердости на хорошо отполированной поверхности показало, что в исходном состоянии среднее значение нанотвердости составляет для Fe — 0,33 ГПа, для Ni — 0,14 ГПа. После облучения среднее значение на-

нотвердости возрастает до Fe — 3,17 ГПа, для Ni — 2,95 ГПа. Значения нанотвердости вблизи или на выделениях вторичных фаз более высокие: для Mo до облучения среднее значение твердости составляло 2,01 ГПа, после — 0,894 ГПа.

С увеличением глубины индентирования значение нанотвердости во всех материалах уменьшается, что позволяет утверждать наличие размерного эффекта. До настоящего времени не найдено убедительно и однозначного объяснения причин возникновения размерного эффекта при наноиндентировании.

Таким образом, установлено, что облучение технически чистых металлов Ni и Fe ионами криптона  $^{84}\text{Kr}$  при комнатной температуре с энергией 1,56 МэВ/нуклон и флюенсом  $1 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> позволяет упрочнять поверхность данных металлов за счет ионного вытравливания менее твердых фазовых составляющих и с соответствующим травлению формированием шероховатой поверхности. Для модификации поверхности более плотного металла Mo ионами криптона  $^{84}\text{Kr}$  необходимо менять режимы облучения, так как ионная имплантация Mo по данным режимам приводит к разупрочнению поверхности за счет образования оксида MoO<sub>2</sub> и к ее выравниванию при облучении.

### References

- 1 Guseva M.I. Ion implantation in metals // Surface. Ser. Physics, chemistry, mechanics. — 1982. — No. 4. — P. 27–50.
- 2 Khirvonen Dzh. K. Ion implantation. — M.: Metallurgy, 1985. — 392 p.
- 3 Hubler G.K., Holland O.W. Ion implantation and Ion beam processing of materials // Proceedings of the Materials Research Society Symposium. — 1984. — P. 1–786.
- 4 Conrad J.R., Treglio J.R., Perry A.J. Ion beam modifications materials // Instruments and methods in physics research. — 1985. — Vol. B 7/8. — Vol. VII–XVIII. — P. 1–460.
- 5 Conrad J.R., Treglio J.R., Perry A.J. Ion beam modifications materials // Instruments and Methods in Physics Research. — 1985. — Vol. B 7/8. — Vol. II. — P. 461–940.
- 6 Myers S.M., Picraux S.T., Prevender T.S. Diffusion in the Be-Al-Be System Using High-Energy Ion Beams // Physical Review B, 1974. — Vol. 9. — P. 3953–3964.
- 7 Wolf G.K. On the thermal effect of ion implantation // Nuclear instruments and methods. — 1976. — Vol. 139. — P. 147–151.
- 8 Poate J.M. Structural characterization of Fe/Ag bilayers by RBS and AFM // Proc. I conf. on ion beam modification on materials. — Vol. 3. — Budapest, 1978. — P. 1797–1808.
- 9 Po We Kao, Burne J.G. Effect of Drug Structure on Release from Absorbable Electrospun Fibers // Materials and structure. — Vol. 3. — 1981. — P. 271–276.
- 10 Philipps V.A., Seyboldt A.U. Exploration of high-B alloys // Trans. Mat. Soc. AIME. — 1968. — Vol. 242. — P. 2415–2417.
- 11 Kanaja V., Kogik, Togi K.G. Probabilistic lithium beam data analysis // Phys. Sci. Instrum. — 1972. — Vol. 5. — P. 541–544.
- 12 Bersh R. Solid bodies sputtering by ion bombardment. — M.: World, 1984.
- 13 Gabovich M.D., Pleshivtsev N.V., Semashko N.N. The Ion's beams and atoms for management of thermonuclear synthesis and the technological purposes. — M.: Energoatomizdat, 1986. — P. 88–110.
- 14 Iscanderova Z.A., Radzhabov T.D., Rakhimova G.R. Influence of superficial processes and «pollution» on high — doses implantation of a mobile impurity // Surface. Ser. Physics, chemistry, mechanics. — 1990. — No.1. — P. 116–126.
- 15 Tyumentsev A.P., Korotaev A.D., Bugaev S.P. Regularities of structure-phase transformations in metal alloys by high — doses ion implantation // Herold of Univ-es. Physics ser. — 1994. — No. 5. — P. 59–71.

А.В.Русакова

### Жоғарғы энергияны ауыр иондармен сәулелендірудің әр түрлі материалдардың құрылымдарының өзгеруіне әсері

Техникалық таза металдарды  $^{84}\text{Kr}$ -ның ( $E = 1,56$  МэВ/нуклон) ауыр иондарымен сәулелендірудің әсері эксперимент жүзінде көрсетілген. Барлық жағдайда матрица түйіршік шекарасына қарағанда күштірек өзгеріске ұшырайды және беткі қабаты тегістеледі. Сонымен қатар темір және никель үшін беткі қабатының қатайғаны байқалды. Энергодисперсионды талдау сәулелену салдарынан металл бетінде әр түрлі байланыстардың пайда болатынын көрсетті. Танымал формулаларды және АКМ арқылы жасалған суреттерді қолдану негізінде шашырау — металл атомдарының таралуы маңызды орын алатыны көрсетілді.

A.V.Russakova

**About influence of the irradiation by heavy ions high energies  
on the structural changes in the different materials**

In this paper the experimental data on irradiation influence by  $^{84}\text{Kr}$  heavy ions ( $E = 1.56 \text{ MeV/nucleon}$ ) on a surface of some technically pure metals were studied. It was founded, that in all cases the matrix is etched more strongly, than the grain border, occurs surface is smoothing. It was shown that iron and nickel surfaces were strengthened. The energy dispersive X-ray microanalysis is indicating the different connections are formed on the metal surface as a result of an irradiation. On the basis of the standard formula and using AFM pictures it was shown that dispersion — evaporation of atoms of metals was founded.

## **Влияние строения метафосфата калия на механизм рекомбинации**

В данной работе показано, что в стеклообразном метафосфате калия механизм рекомбинации радиационных дефектов электронный, а в кристаллическом — дырочный. Проведено квантово-химическое моделирование миграции электронов и дырок в кристаллическом метафосфате калия. Показано, что энергетический барьер миграции по анионам для дырок меньше, чем для электронов. Это связано с долей ковалентности химической связи, которая для дырок больше. Отмечено, что в стеклообразном образце анионы не образуют полимероподобные цепи, что приводит к невозможности миграции дырок по анионам.

*Ключевые слова:* механизм рекомбинации, стеклообразный метасульфат калия, радиационные дефекты, миграция, полимероподобные цепи, квантово-механическое моделирование.

При нагревании дигидрофосфата калия ( $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) происходит его дегидратация. При нагревании до  $250^\circ\text{C}$  уходит половина молекул воды, а выше  $350^\circ\text{C}$  — полное обезвоживание [1]. В результате образуется метафосфат калия. Метафосфат калия ( $\text{KPO}_3$ , или соль Курроля) относится к группе соединений, обладающих в одном и том же температурном диапазоне двумя различными устойчивыми структурными модификациями — кристаллической и стеклообразной [2]. В кристаллической структуре каждый фосфатный анион связан с двумя другими, и они образуют полимероподобные цепи. В стеклообразном состоянии анионы ориентированы случайным образом и не связаны друг с другом, т.е. полимероподобные цепи разрушены. Это позволяет ставить задачи по изучению влияния типа структурной модификации на протекание радиационно-стимулированных процессов.

Порошкообразные образцы были получены термической дегидратацией монокристаллов KDP. При нагревании выше  $600^\circ\text{C}$  и быстром охлаждении соль Курроля переходит в стеклообразное состояние [3]. Нами тип полученного образца контролировался рентгеновскими методами.

В чистом метафосфате калия после облучения образца рентгеновскими лучами при 80 К кривая термостимулированной люминесценции имеет доминирующий пик рекомбинационной люминесценции с максимумом при 100 К, в области 200–240 К наблюдается слабое свечение [4]. Экспериментально установлено, что пик свечения с максимумом при 100 К является элементарным. Его спектральный состав состоит из одиночной полосы излучения с максимумом 3.1 эВ.

В стеклообразном образце одиночный пик ТСЛ смещается в сторону высоких температур. Его максимум приходится на 260 К. Спектральный состав пика рекомбинационного свечения с максимумом при 260 К такой же, как у пика ТСЛ при 100 К в кристаллическом метафосфате калия [4].

В стеклообразном метафосфате калия методом ЭПР установлен дырочный центр типа  $\text{PO}_3^0$  [2, 3]. При облучении рентгеновскими квантами их возникновение, очевидно, связано с ионизацией анионов. Данный радиационно-наведенный центр представляет собой автолокализованную дырку. Сведения об электронных центрах метафосфата калия в литературе не имеется. Образование дырочных центров предполагает наличие в данном соединении ловушек для электронов.

В кристаллах KDP по литературным данным установлены дефекты  $\text{PO}_3^{2-}$  [5]. Предполагается, что они возникают в результате захвата в кристалле KDP электронов дорадиационными ионами  $\text{PO}_3^+$ . Это позволяет считать, что рекомбинационные процессы в метафосфате калия связаны с взаимодействием дырочных центров  $\text{PO}_3^0$  с электронными  $\text{PO}_3^{2-}$ .

Таким образом, мы связываем возникновение рекомбинационной люминесценции в метафосфате калия с термической активацией электронов или дырок. Порошкообразные образцы характеризуются высокой степенью дорадиационной дефектности. Обрывы полимероподобных цепей, очевидно, препятствуют миграции по ним электронов и дырок. Следовательно, появление слабого свечения в области 200–240 К в кристаллическом образце можно связать с дорадиационной дефектностью, приводящей к частичной разупорядоченности анионной подрешетки.

При образовании электронных и дырочных центров часть из них, близко расположенных, сразу рекомбинируют. Поскольку миграция радиационно-наведенных центров в стекле затруднена, следует

ожидать, что в стеклообразном образце скорость накопления светосуммы в пиках ТСЛ должна быть выше, чем в кристалле. Нами экспериментально установлено, что накопление светосуммы в пике ТСЛ при 260 К в стеклообразном образце больше, чем в кристаллическом в пике свечения при 100 К.

В кристаллическом метафосфате калия, активированном двухвалентными ионами марганца, на кривой ТСЛ при небольших дозах облучения ионизирующей радиацией наблюдается один пик рекомбинационного свечения. Его максимум находится при 100 К. При увеличении дозы облучения рентгеновскими квантами больше 1 кГр на высокотемпературном крыле пика ТСЛ проявляется «плечо», показывающее наличие еще одного пика рекомбинационной люминесценции в области 130 К. Образец активировался добавлением сульфатной соли марганца. Изучение рекомбинационной люминесценции в кристаллических  $KPO_3-K_2SO_4$  показало, что пик свечения при 130 К связан с наличием в кристалле примесных сульфатных анионов.

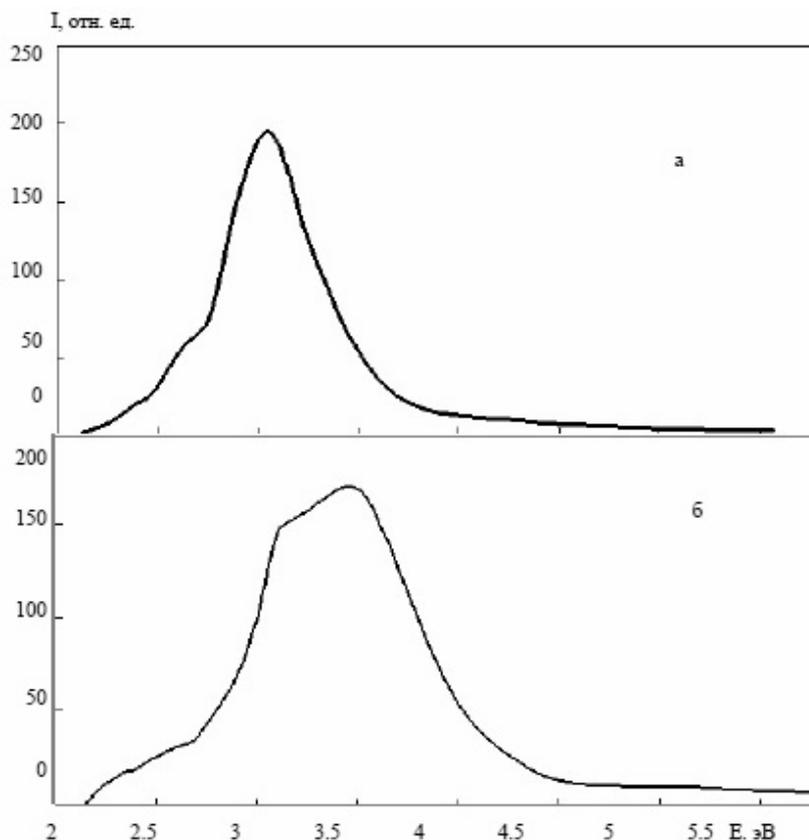


Рисунок 1. Спектры рентгенолюминесценции для кристаллических солей  $KPO_3-K_2SO_4$  (а) и  $KPO_3-MnSO_4$  (б), измеренные при 80 К

Таким образом, наличие примесных ионов марганца не приводит к появлению новых пиков ТСЛ. Они изменяют спектральный состав, рентгенолюминесценцию и пики ТСЛ. На рисунке 1 приведены спектры рентгенолюминесценции, измеренные при 80К. В кристаллах  $KPO_3-K_2SO_4$  спектр рентгенолюминесценции, кроме полосы излучения 3.1 эВ, которая характерна для матрицы, содержит вторую полосу излучения 2.6 эВ. В кристаллах  $KPO_3-MnSO_4$  в спектрах РЛ наблюдаются три полосы излучения: 2.60 эВ, 3.1 эВ и 3.46 эВ (см. рис. 1 б). Таким образом, наличие ионов марганца в спектрах РЛ приводит к появлению новой полосы излучения 3.46 эВ. Спектральный состав пика ТСЛ с максимумом при 100 К содержит одну полосу излучения с максимумом при 3.1 эВ. В кристаллах  $KPO_3-K_2SO_4$  спектральный состав рекомбинационной люминесценции в области 100 К содержит две полосы излучения с максимумами при 2.60 эВ и 3.1 эВ. Наблюдения двух полос излучения, показало, что при 100 К и 130 К в пике ТСЛ сильно перекрывается. После изотермического отжига при 100 К предварительно облученного рентгеновскими квантами образца  $KPO_3-K_2SO_4$  на кривой ТСЛ остается только пик рекомбинационной люминесценции с максимумом при 130 К. Его спектральный состав из одиночной полосы излучения 2.6 эВ. В кристаллах  $KPO_3-MnSO_4$ , облученных

дозами, при которых пик ТСЛ при 130 К не появляется, спектральный состав рекомбинационного свечения в области 100 К состоит из двух полос излучения: 3.1 эВ и 3.46 эВ.

На рисунке 2 представлена типичная кривая ТСЛ для стеклообразного  $KPO_3-MnSO_4$ . Доза облучения составляла около 100 Гр, т.е. когда наличие примесных сульфатных анионов на кривой ТСЛ не проявляется. Наличие ионов марганца приводит к появлению нового пика рекомбинационного свечения с максимумом в области 225 К. Экспериментально установлено, что спектральный состав в обоих пиках ТСЛ одинаков. Он содержит одну полосу излучения с максимумом 3.1 эВ. Данная полоса излучения характерна для рекомбинационной люминесценции матрицы.

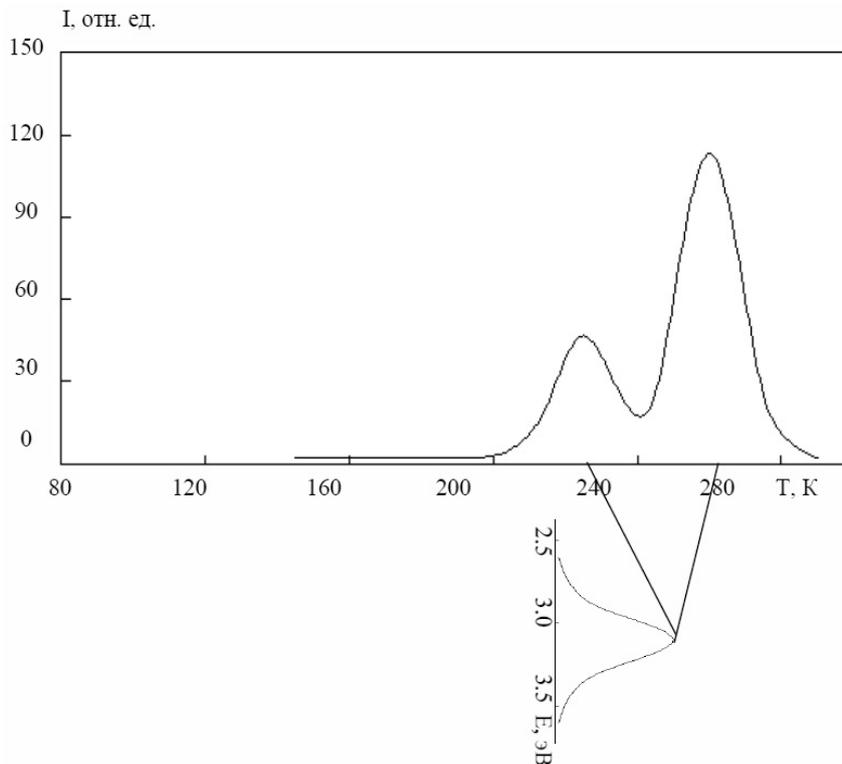
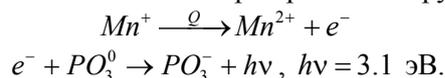


Рисунок 2. Кривая ТСЛ для стеклообразного  $KPO_3-MnSO_4$  и спектральный состав пиков ТСЛ при 225 К и 260 К. Доза облучения составляла около 100 Гр

Мы считаем, что при превращении кристаллического метафосфата калия в стеклообразный меняется механизм рекомбинационного процесса. В кристаллическом образце рекомбинация радиационно-наведенных центров происходит в результате термической активации миграции дырок, а в стеклообразном — электронов. Примесные ионы марганца являются ловушками для электронов. Об этом свидетельствуют изменения кривых накопления светосумм в пиках ТСЛ чистых и активированных метафосфатов калия. Тогда наличие нового пика свечения в активированном стеклообразном метафосфате калия (см. рис. 2) является дополнительным аргументом пользу того, что примесные ионы двухвалентного марганца являются ловушками для электронов. В области 220–230К происходит термическая ионизация ионов  $Mn^{2+}$ . Образовавшийся электрон рекомбинирует с дырочным центром  $PO_3^0$ :



Данная схема позволяет объяснить одинаковость спектрального состава в пиках ТСЛ при 225 К и 260 К. Отсутствие излучений, не характерных для матрицы, наглядно показывает изменение знака рекомбинационного процесса при переходе от упорядоченной, кристаллической структуры соли Курроля к стеклообразной.

Для выяснения причины изменения знака рекомбинационного процесса в метафосфате калия при переходе от стеклообразного образца к кристаллическому нами было проведено кванто-химическое моделирование радиационно-наведенных центров и определены энергии активации миграции электронов и дырок для кристаллического состояния. Расчеты проводились с помощью полуэмпи-

рического метода MNDO, который хорошо апробирован для определения геометрического строения и энергетики образования и распада молекул [5].

В начале расчеты были проведены для изолированного иона  $\text{PO}_3^-$ . Было получено, что данный ион представляет собой практически плоскую молекулу. Валентный угол между атомом кислорода и плоскостью, в которой лежат фосфор и два атома кислорода, составляет  $92.7^\circ$ . Длины всех Р-О связи равны  $1.50 \text{ \AA}$ . Однако при образовании полимерных цепочек геометрическое строение этого фосфатного аниона существенно изменяется. Его симметрия остается  $C_{3v}$ . Валентный угол между атомом кислорода и плоскостью, в которой лежат фосфор и два остальных атома кислорода, составляет  $107.7^\circ$ , который по своей величине близок к тетраэдрическому. Длины Р-О связи равны  $1.56 \text{ \AA}$ . Данный результат получен в результате прямой оптимизации на кластере  $(4\text{PO}_3^-4\text{K}^+)$ . Выбор кластера было обусловлено с учетом ближайшего окружения двух соседних анионов. Полученные геометрические параметры были использованы для дальнейшего моделирования дырочных и электронных центров в метафосфате калия. Анализ распределения электронов по атомам показал, что в единицах электронов заряд на фосфатном анионе составляет  $-0.84 e$ , т.е. при образовании полимерных цепочки между фосфатными анионами имеется существенный вклад ковалентной связи.

Оптимизация геометрического строения дырочного центра  $\text{PO}_3^0$  дала следующие результаты: одна из Р-О связи, направленная к атому фосфора ближайшего аниона, удлиняется и составляет  $1.73 \text{ \AA}$ ; Р-О связи равны  $1.55 \text{ \AA}$ ; валентные углы практически не изменяются. Дырка в основном локализована на удлиненной Р-О связи. Суммарный заряд на дырочном центре составляет  $+0.19e$ . Таким образом, ионизация фосфатного аниона приводит к увеличению ковалентной связи с соседним анионом.

Мы промоделировали возможность миграции дырки за счет удлинения Р-О связи, на которой она в основном локализована. На рисунке 3 представлен полученный результат. По оси абсцисс отложено изменение величины выбранной Р-О связи, по оси ординат отложено изменение общей энергии кластера  $(3\text{PO}_3^- \text{PO}_3^0 4\text{K}^+)$ . Здесь же приводится кривая изменения заряда на удаляемом атоме кислорода. Из рисунка видно, что при сдвиге атома кислорода на  $0.6\text{--}0.8 \text{ \AA}$  от равновесного положения заряд на атоме кислорода становится таким же, как у ионов  $\text{PO}_3^-$ . Следовательно, дырка переходит на соседний анион. Энергетическая кривая в этой области Р-О связи имеет перегиб. Энергия, соответствующая этому перегибу и переходу дырки на соседний анион, составляет  $0.6 \text{ эВ}$ .

Аналогичные расчеты были проведены для иона  $\text{PO}_3^{2-}$ . В результате расчетов были получены следующие геометрические параметры: одна Р-О связь, направленная к атому фосфора ближайшего аниона, укорачивается и равна  $1.43 \text{ \AA}$ ; две остальные Р-О связи равны  $1.56 \text{ \AA}$ . Анализ распределения по атомам показал, что избыточный отрицательный заряд в основном локализован на атоме кислорода с более короткой Р-О связью. Суммарный заряд на электронном центре  $-0.96 e$ , т.е. доля ковалентной связи с анионом очень мала. Мы также промоделировали миграции электрона при удлинении Р-О связи. На рисунке 4 приведен полученный результат — зависимости полной энергии кластера  $(3\text{PO}_3^- \text{PO}_3^{2-} 4\text{K}^+)$  и величины заряда на атоме кислорода при удлинении Р-О связи, на который локализован электрон. Потенциальная кривая качественно имеет такой же вид, как на рисунке 3, т.е. перегиб при удлинении Р-О связи на  $0.9\text{--}1 \text{ \AA}$ . При этом заряд на атоме кислорода уменьшается с  $-0.98e$  до  $-0.32e$ , т.е. до величины, характерной для аниона  $\text{PO}_3^-$ . Таким образом, за счет удлинения Р-О связи электрон с иона  $\text{PO}_3^{2-}$  переходит на соседний фосфатный анион. Энергия, соответствующая этому перегибу на потенциальной кривой и переходу электрона на соседний анион, составляет  $0.90 \text{ эВ}$ .

Проведенные расчеты показали возможность миграции по цепочке фосфатных анионов электронов и дырок. Однако пороговая энергия для этого существенно различна. Для дырок она равна  $0.6 \text{ эВ}$ , а для электронов —  $0.9 \text{ эВ}$ . Квантово-химические расчеты, проведенные по методу MNDO, могут давать неточные значения энергии для различных процессов. Но, их качественные значения обычно дают правильную картину имеющихся тенденций. Поэтому мы можем утверждать, что термическая активация для миграции носителей такова, что для дырок она более облегченная, чем для электронов. Это обусловлено тем, что для дырочного центра доля ковалентной связи с соседним анионом существенно больше, чем для электронного. Проведенные квантово-химические расчеты подтверждают наш вывод о том, что низкотемпературный пик ТСЛ в кристаллической соли Курроля вызван дырочным рекомбинационным процессом.

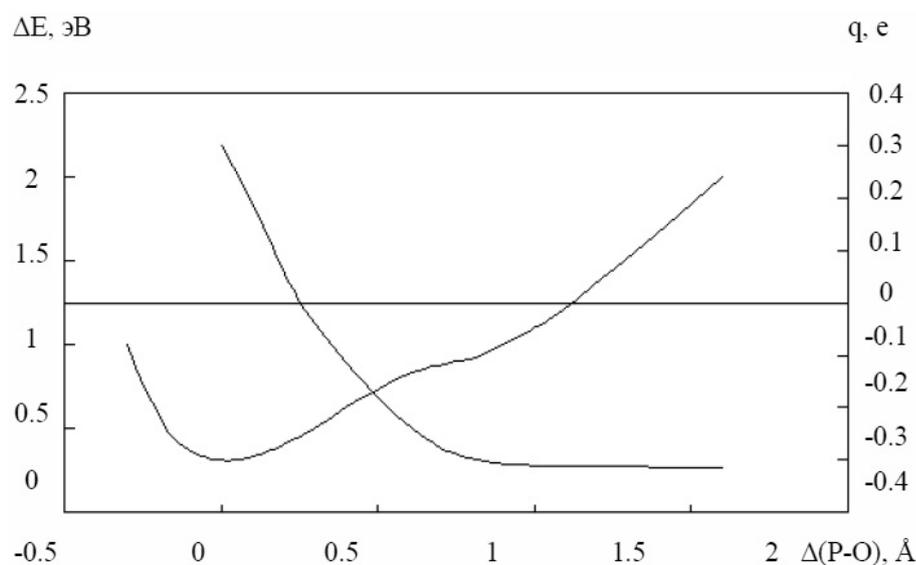


Рисунок 3. Зависимости полной энергии кластера ( $3\text{PO}_3^- \text{PO}_3^0 4\text{K}^+$ ) и величины заряда на атоме кислорода при удлинении P-O связи

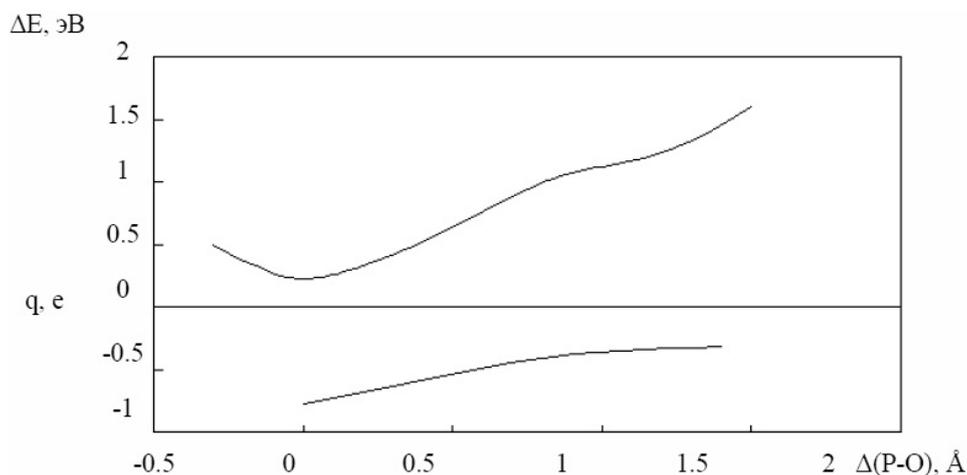


Рисунок 4. Зависимости полной энергии кластера ( $3\text{PO}_3^- \text{PO}_3^{2-} 4\text{K}^+$ ) и величины заряда на атоме кислорода при удлинении P-O связи

Изменение знака рекомбинационного процесса при переходе от кристаллического метафосфата калия к стеклообразному связано с изменением доли ковалентности химической связи в анионной подсистеме. Для дырок в кристаллическом образце доля ковалентности связи значительна. Это облегчает условия для миграции дырок по анионам метафосфата калия. Для электронного центра характер химической связи таков, что переход электрона от одного аниона к другому требует преодоления большего энергетического барьера, чем для дырок. В стеклообразном образце разориентация анионной подсистемы приводит к локализации дырочных центров. Очевидно, что доля ковалентного вклада в химическую связь в этом случае существенно меньше. Рекомбинация радиационных дефектов в этом случае происходит в результате делокализации электронов.

#### References

- 1 Lepilina R.G., Smirnova N.M. Thermograms of inorganic phosphatic connections. — L.: Science, 1984. — P. 270.
- 2 Hukuda K., Nakahara M., Kusumo N. ESR studies on gamma-irradiated  $(\text{KPO}_3)_n$  // J. Polymer Science: Polymer physic. — 1970. — Vol. 8. — No. 3. — P. 447–453.
- 3 Nakai Y. Electron paramagnetic resonance study of  $\gamma$ -ray irradiated phosphate glasses // Herald of Japan Chem. Soc. — 1964. — Vol. 37. — No.7. — P. 1084–1085.

4 *Baltabekov A.S., Kuketaev T.A., Tulegulov A.D., Amanbaeva D.B.* Photo and recombination luminescence KPO3 // The Bulletin of the KarSU. A series of the physicist. — 2009. — No. 2.

5 *Garces N.Y., Stevens K.T., Halliburton L.E., Demos S.G., Radousky H.B., Zaitseva N.P.* Identification of electron and hole traps in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  crystals // Appl. Phys. — 2001. — Vol. 89. — No. 11.

6 *Clark R.* The computer chemistry. — М.: ИЛ, 1989. — P. 210.

А.С.Балтабеков, А.Дустаева, Л.М.Ким, Т.Ә.Көкетаитегі

### **Рекомбинация механизміне калий метафосфаты құрылысының әсері**

Мақалада шыны түріндегі калий метафосфатында радиациялық ақаулардың рекомбинациясы электрондық, ал кристалдық күйде кемтіктік екені көрсетілді. Кристалдық калий метафосфатындағы электрондар мен кемтіктердің көшуіне квант-химиялық моделдеу жүргізілді. Аниондар бойынша көшудің энергетикалық тосқауылы кемтіктер үшін электрондарға қарағанда аз екені көрсетілді. Бұл коваленттік химиялық байланыстың үлесіне байланысты. Оның үлесі кемтіктер үшін айтарлықтай көп. Шыны түріндегі үлгіде полимер тәріздес тізбектер түзілмейді. Бұл аниондар бойынша кемтіктердің көшуіне мүмкіндік бермейді.

A.S.Baltabekov, A.Dustaeva, L.M.Kim, T.A.Koketaitegi

### **Influence of potassium metaphosphate structure on recombination mechanism**

In the given work it is shown that in glasslike potassium metaphosphate the mechanism recombination of radiation defects is electronic, and in crystalline — hole. Quantum chemical modelling of migration electrons and holes in crystal of potassium metaphosphate is spent. It is shown that the power barrier of migration on anion for holes is less, than for electrons. It is connected with a share covalent of chemical bond. It for holes is more. In glasslike the sample anions do not form polymerlike a chain. It leads to impossibility of holes migration on anions.

Г.Г.Таткеева

*Карагандинский государственный технический университет (e-mail: tatkeeva@mail.ru)*

## Распад твердого раствора углеметана

Рассмотрены вопросы происхождения угля и шахтного метана. Предложена термодинамическая модель распада твердого раствора уголь+метан. Рассмотрены теоретические аспекты эмиссии метана из угольных пластов. Предложены три стадии извлечения метана из угольных пластов. Показаны трудности изучения кинетики выхода метана из угольных пластов и последующего движения его по скважине. Обсуждено согласие предложенных моделей с экспериментальными данными.

*Ключевые слова:* Шахтный метан, уголь, твердый раствор, эмиссия, кинетика выхода метана, термодинамическая модель.

### *Введение*

Необходимость, возможность и экономическая целесообразность крупномасштабной промышленной добычи метана из угольных пластов подтверждается опытом освоения метанугольных промыслов в США, которые занимают лидирующее положение в мире по уровню развития «новой газовой отрасли». Промышленная добыча метана из угольных пластов ведется также в Австралии, Канаде и Китае. В 2003 г. «Газпром» России приступил к реализации проекта по оценке возможности промышленной добычи метана из угольных пластов в Кузбассе.

По оценке А.Т. Айруни, общие ресурсы метана Карагандинского угольного бассейна в пределах проектных глубин разработки угольных пластов шахтами составляют порядка 100 млрд. м<sup>3</sup>, при этом общие промышленные ресурсы метана в пределах эксплуатируемых шахтами глубин, т.е. метан, который может быть извлечен при добыче угля и промышленно использован, составляют 10–12 млрд. м<sup>3</sup>. На сегодняшний день есть уверенность, что именно добыча газа метана, как дополнительного энерго-ресурса, будет одним из лучших прорывных проектов Казахстана и войдет в число лидеров нашей экономики для будущего поколения страны.

Проблема извлечения шахтного метана непосредственно связана с формой его существования в угольных пластах. Решение этого вопроса ведет за собой всю технологическую цепочку его добычи и транспортировки.

Основным механизмом эмиссии метана из угольных пластов считается его десорбция из открытых пор угля с учетом теории массопереноса в пористой среде, теории фильтрации и ряда других. В рамках такого подхода опубликовано огромное число работ. Однако считать проблему эмиссии метана из угольных пластов решенной нельзя. К этому выводу пришли многие исследователи.

Открытие твердых углегазовых растворов дало возможность для уточнения известных и разработки новых методов прогноза и управления газокинетическими характеристиками пластов и потоками метана в углегазоносных массивах горных пород.

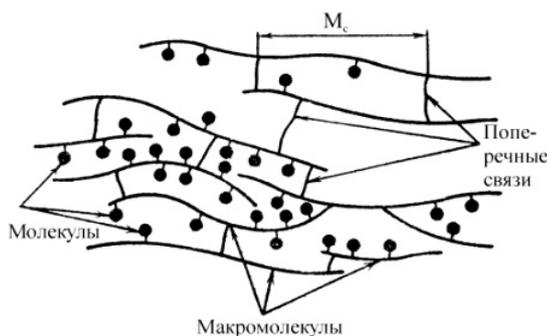
### *Структура углей*

Знания элементного состава углей бывает достаточно для первичного знакомства с химическими свойствами углей. Это позволяет определить направление его переработки или его энергетическую ценность. Когда ставится задача получения твердого продукта, например, металлургического кокса или углеграфитовых материалов, встает проблема синтеза упорядоченных структур углеродных атомов. Угольные коксы с упорядоченной структурой образуются тогда, когда исходный уголь содержит «зародыши» такой структуры, формирующиеся в результате взаимодействия макромолекул угольного вещества. Поэтому при обсуждении строения углей на разных стадиях углефикации рассматривают два уровня его организации: молекулярный и надмолекулярный.

Угольное вещество состоит из органической массы, минеральных веществ и влаги, количество которых подвержено значительным колебаниям. Содержание углерода в каменном угле, в зависимости от его сорта, составляет от 75 до 95 %. Неорганическая часть угля имеет сложный минералогический состав, изменяющийся при нагревании, поэтому прямое количественное определение содержания в нем минеральных примесей довольно сложно.

Органическое вещество угля можно рассматривать как сложный трехмерный природный сополимер, который состоит из сетки макромолекул и отдельных молекул, присоединенных к этой сетке

[1]. На рисунке 1 показана такая скелетная структура битуминозного угля и представлено поперечное сечение макромолекулярной сетки.



Точки — молекулы, присоединенные или захваченные молекулярной сеткой;  
 $M_c$  — молекулярная масса отрезка полимерной цепи между узлами сетки, которая может быть выражена как средняя молекулярная масса на одну поперечную связь, дающую представление о частоте (густоте) сетки

Рисунок 1. Структура битуминозного угля

Данную структуру характеризуют следующие факторы:

- химическая структура полимерной сетки, углеродный скелет сетки и гетероатомные функциональные группы;
- химическая природа поперечных связей и определенная частота;
- наличие отдельных молекул, присоединенных или захваченных сеткой;
- характерное расстояние между макромолекулами, наличие определенных сил, связывающих вместе макромолекулы и молекулы.

Очевидно, все эти факторы являются различными для углей разных геологических регионов, вследствие разного состава первоначального вещества растений и разных условий окружающей среды во время диагенетического и метаморфного этапов формирования угольных слоев.

Благодаря информации, полученной элементарным анализом, рентгеновской дифракцией, инфракрасной спектроскопией, высокоразрешающей ЯМР-спектроскопией угля в твердом состоянии и состоянии химической деградации, удастся построить упрощенную гипотетическую скелетную структуру макромолекулы угля, которая представлена на рисунке 2. Здесь стрелками показаны слабые связи, которые могут быть легко разорваны при нагреве. В результате разрушения фрагменты такой макромолекулы могут представлять собой смесь углеводородов в жидком состоянии с массой от нескольких десятков до нескольких сотен атомных единиц, которая характерна для бензина, дизельного топлива и мазута соответственно [2].

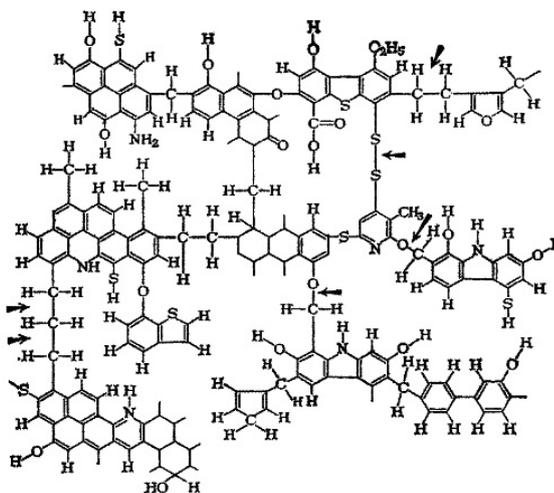


Рисунок 2. Упрощенная гипотетическая скелетная структура макромолекулы угля

Как видно из рисунка 2, макромолекула угля состоит из групп конденсированных ароматических колец, число которых внутри группы изменяется от одного до нескольких единиц для углей разной стадии зрелости. В среднем для угля средней стадии метаморфизма в каждую группу входит около трех колец. Эти группы связаны гидроароматическими и в значительно меньшей мере гетероатомными структурами. Гидроароматические, а также алициклические связующие структуры определяют пространственное трехмерное расположение макромолекулы.

Важное значение имеет природа поперечных связей макромолекулы угля. До настоящего времени она еще недостаточно ясна. Однако считают, что, по крайней мере, некоторые поперечные связи аналогичны эфирным группам. Открытым остается вопрос об измерении степени поперечных связей. Знание природы и степени поперечных связей имеет большое значение для анализа процессов конверсии угля, поскольку, по-видимому, именно эти связи определяют физические свойства углей и доступ реагентов к внутренним слоям макромолекулы угля.

Отдельные молекулы (обычно массой от 70 до 800 атомных единиц) могут быть извлечены из угля путем экстракции растворителями при температуре, при которой еще не разрушаются химические связи в этих отдельных молекулах. В таких экстрактах было идентифицировано свыше 300 веществ. Большинство из них является, по-видимому, ароматическими углеводородами, азотистыми ароматическими соединениями и кислородными ароматическими соединениями, имеющими различное число конденсированных ароматических колец.

Расстояние между макромолекулами угля, определенное с помощью рентгеновского рассеяния, является различным: там, где ароматические кольца перекрываются, оно  $\sim 0,34\text{--}0,38$  нм. Такие ароматические структуры могут даже образовывать кристаллиты, которые состоят из нескольких ароматических плоских колец. На некотором расстоянии от таких скоплений расстояние между макромолекулами уже нельзя определить по рентгеновскому рассеянию. Некоторую информацию о расстояниях между макромолекулами можно извлечь из измерений пористости угля. Очень важное значение имеют поры диаметром менее 1,2 нм, и обычно таким микропорам приписывают значение расстояния между макромолекулами. Объем открытых пор в угле распределяется следующим образом: объем ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) при диаметре пор  $< 1,2$  нм составляет 0,02 — 0,07; при 1,2 — 30,0 нм — 0,04 — 0,1; свыше 30,0 нм — 0,009 — 0,09. Суммарный объем пор — 0,07 — 0,2  $\text{см}^3/\text{г}$ .

Ниже, на рисунке 3, приведена качественная картина физической структуры угольной частицы с характерной пористостью.

Понятие средней макромолекулы или среднестатистической структурной единицы угля удобно для расчетов, но в действительности молекулярная масса макромолекул в любом образце угля изменяется в широком интервале. При этом более высокомолекулярные компоненты формируют жесткий скелет угольного вещества, а низкомолекулярные размещаются в межмолекулярном пространстве. Последние могут быть извлечены органическими растворителями при более или менее высоких температурах и давлениях. Эту часть угольного вещества иногда называют подвижной фазой, а неизвлекаемую — неподвижной (или угольной матрицей).

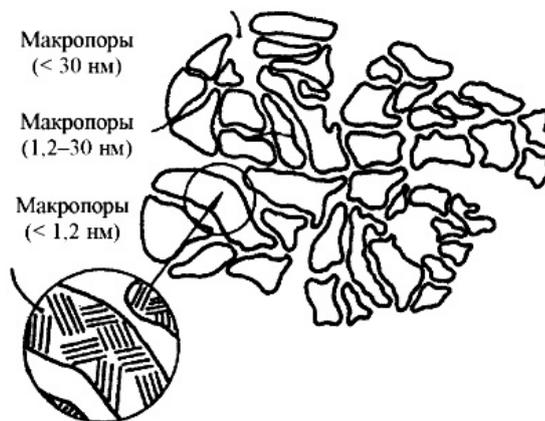


Рисунок 3. Физическая структура угольной частицы

Молекулярная структура угля в заметной мере определяет и его надмолекулярную структуру [1]. По мере увеличения доли углерода, входящего в ароматические фрагменты, возрастает степень их кон-

денсированности, и за счет ван-дер-ваальсовых сил начинают формироваться кристаллитоподобные образования. Рост ароматичности происходит за счет диспропорционирования водорода между дегидрирующимися нафтеновыми структурами и подвергающимися гидрогенолизу мостиковыми связями и функциональными группами. В результате средняя молекулярная масса снижается и достигает минимума примерно при 75 масс. % углерода в органической массе угля, а затем начинает возрастать за счет процессов конденсации. Потеря функциональных групп приводит к ослаблению межмолекулярных донорно-акцепторных и водородных связей, что облегчает переориентацию макромолекул и формирование кристаллитов. Таким образом, изменение молекулярной структуры вещества приводит к изменению надмолекулярной структуры угля в ходе углефикации. Углям различных степеней унификации могут быть приписаны следующие надмолекулярные структуры (рис. 4).



Рисунок 4. Структура углей низшей (а), средней (б) и высшей (в) степени углефикации

На ранних стадиях углефикации ориентированные плоские слои практически отсутствуют, макромолекулы находятся в форме глобул (свернуты в клубки), содержащих хаотически разбросанные, изолированные бензольные кольца. Угли средней степени углефикации включают частично ориентированные в пространстве слои конденсированных ядер, а доля неароматических атомов углерода снижается. Наконец, вещество наиболее углефицированных антрацитов образовано практически только графитоподобными слоями, организованными в турбостратные кристаллиты.

В настоящее время принято рассматривать уголь как устойчивый аморфный сополимер, состоящий из совокупностей мономерных звеньев, связанных относительно слабыми поперечными связями.

#### *Природа шахтного метана*

Природа происхождения газов, содержащихся в угленосных отложениях, окончательно не установлена [3]. Основная масса исследователей считает, что метан угольных месторождений образовался при биохимических процессах разложения растительного вещества и не претерпел изменений в течение многих миллионов лет.

В соответствии со второй моделью в процессе дегазации мантии интенсивные потоки мантийных газов — водород, метан и другие газы сорбировались порами и трещинами угленосных пластов. Насыщение угленосной толщи путем сорбции экзогенных газов также происходило в далеком историческом периоде.

Получившая в последнее время широкое распространение абиогенная модель [4, 5] до сих пор считается спорной, по крайней мере, в отношении абиотической генерации метана в значительных количествах. Однако недавние находки абиогенного метана в мантийных газах и жидкостях на других планетах, теоретические расчеты и экспериментальные исследования образования и изотопного фракционирования метана делают эту концепцию все более убедительной. Одним из весомых аргументов в пользу абиогенной гипотезы является экспериментальное получение метана на различных катализаторах при очень мягких условиях, соответствующих верхней земной коре [6].

В ряде работ показана возможность формирования метана и легких углеводородов с составом, близким к природному газу, и содержанием метана свыше 90 %, путем гидрирования  $\text{CO}_2$  в присутствии железного катализатора  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Это дало возможность авторам предположить добавочный механизм возникновения природного газа в угольных пластах, учитывая протяженность геологических эпох. Каталитическое действие железистых минералов и глин было обнаружено также при искусственном метаморфизме.

Таким образом, шахтный метан может быть представлен несколькими источниками генерации:

1. Метан метаморфогенного происхождения, образовавшийся в угольных пластах и вмещающих породах «in situ» на различных этапах формирования угольного месторождения. Он является наиболее прогнозируемым.

2. Метан глубинного происхождения, мигрирующий по сети тектонических нарушений в осадочной толще в разрабатываемый горный массив. Он разделяется на: а) метан, поступающий из более глубоко залегающих угольных пластов, а также из нефтяных или газовых залежей, залегающих ниже каменноугольных отложений; б) мантийный метан, проникающий в осадочную толщу с угольными пластами непосредственно из мантии по разломам кристаллического фундамента.

3. Метан, генерирующийся, как на протяжении времени существования ископаемых углей, так и по настоящее время, в результате химических реакций. Он наименее исследован. Его опасность заключается в том, что он образуется в локальной зоне угольного пласта (до нескольких метров) и заранее прогнозировать его наличие средствами газовой защиты невозможно.

#### *Адсорбированный метан*

В настоящее время для описания адсорбционных равновесий часто используются методы, в которых роль поверхности адсорбента сводится лишь к созданию адсорбционного поля. Такое предположение позволяет существенно упростить описание равновесия, однако не является адекватным с физической точки зрения. Ведь даже в простейшем случае — адсорбции на плоской однородной поверхности поверхностное натяжение адсорбента неизбежно изменяется в результате взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностными атомами (молекулами или ионами). Нескомпенсированные силы, приложенные к поверхностным частицам адсорбента, уменьшаются, что приводит к его деформации. Величина адсорбционной деформации зависит от свойств рассматриваемой адсорбционной системы. И только для твердых тел с относительно малой удельной поверхностью возмущения в приповерхностном слое относительно слабы, поэтому структуру адсорбента в первом приближении допустимо рассматривать как инертную. Нет сомнения в том, что для микропористых адсорбентов подобное допущение нельзя считать обоснованным, поскольку согласно современным представлениям почти все их атомы участвуют в адсорбционном взаимодействии.

Для микропористых адсорбентов величина адсорбционной деформации, даже при высоких давлениях, невелика, однако из-за высокого модуля всестороннего расширения (сжатия) твердого тела энергия, затрачиваемая на такую деформацию, значительна. Она может оказывать существенное влияние на определяемые посредством адсорбционных и калориметрических экспериментов термодинамические характеристики.

Выразить математически явление адсорбционной деформации в зависимости от степени заполнения адсорбционного пространства молекулами адсорбата так, чтобы формулы отражали реальное перемещение частиц адсорбата по поровому пространству, крайне затруднительно [7]. Как правило, в прикладных исследованиях основной интерес представляют макроскопические особенности того или иного процесса. Микроскопические детали имеют значение тогда, когда они способны повлиять на общую картину процесса.

#### *Клатроподобные структуры*

Это газовые гидраты — твердые кристаллические вещества, внешним видом напоминающие снег или рыхлый лед [8]. Способностью образовывать гидраты обладают все гидрофобные газы (в том числе и метан) и легколетучие органические жидкости, которые имеют размеры в пределах 0,38–0,92 нм. На рисунке 5 показана макромолекула угольного вещества, которая содержит гидрат метана. Теплота разложения гидрата метана составляет лишь 54,2 кДж/моль, тогда как теплота сгорания свободного метана 890 кДж/моль. Таким образом, на разложение гидрата метана требуется лишь около 6 % теплоты, выделяющейся при сгорании содержащегося в нем метана.

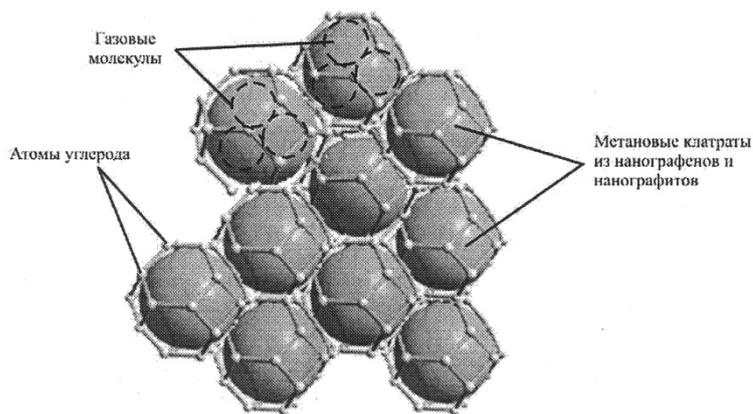


Рисунок 5. Макромолекула угольного вещества в метастабильном состоянии

### *Твердый углеметановый раствор*

Хотя многие детали структуры углеметана до сих пор не ясны, тем не менее экспериментальные данные, базирующиеся на методиках сорбции и ЯМР, позволяют утверждать, что метан входит внутрь целостного блока и на его поверхность в молекулярном виде, т.е. не происходит диссоциации молекул метана при вхождении в твердый раствор в угле [9]. Связь молекул метана с угольным веществом обеспечивается главным образом ван-дер-ваальсовыми силами.

Энергия вхождения  $E_v$  молекулы метана в твердый раствор не является строго определенной величиной, она зависит от конкретной локализации молекулы. Среднюю оценку  $E_v \approx 0,2$  эВ (200 кДж/моль) можно получить из калориметрических данных.

Сорбированный углем метан распределяется между твердым раствором (абсорбция) и поверхностью трещин и пор (адсорбция). Уголь обладает большой удельной поверхностью, порядка  $20 \text{ м}^2/\text{см}^3$ , поэтому количество адсорбированного метана может быть сопоставимо с количеством абсорбированного. Однако это не так и количество абсорбированного метана значительно превосходит количество адсорбированного.

Это возможно в том случае, если энергия связи молекулы метана с поверхностью угля  $E_n$  значительно меньше  $E_v$ . Нужно отметить, что в литературе вопрос о соотношении  $E_v$  и  $E_n$  для метана остается открытым.

### *Метан Карагандинского угольного бассейна*

Карагандинский угольный бассейн занимает площадь около 3000 квадратных километров и представлен угленосными отложениями карбона в виде трех синклиналильных структур: Шерубайнуринской, Карагандинской и Верхнесокурской, которые разделены соответственно Алабасским и Майкудукским поднятиями.

Т а б л и ц а

**Распределение метана по формам существования в углях Карагандинского угольного бассейна средней стадии метаморфизма на глубине свыше 800 м, по данным ИПКОН РАН**

Локализация метана в угле	Форма существования метана	Количество метана, %
Внутри макропор, микротрещин, других дефектов сплошности угля в природных условиях	Свободный	2–12
На угольных поверхностях природных пор и дефектов сплошности, межблочных промежутках (включая объемное заполнение переходных пор и макроскопических дефектов)	Адсорбированный	8–16
В межмолекулярном пространстве угольного вещества	Твердый углеметановый раствор	70–85
В дефектах ароматических слоев кристаллитов	Химически сорбированный метан	1–2
Внутри клатраподобных структур	Твердый раствор внедрения	1–3

Степень метаморфизма углей возрастает со стратиграфической глубиной от газовых углей тентекской свиты до коксовых и отошенных в карагандинской и ашлярикской свитах. Кроме того, метаморфизм углей возрастает и в южном направлении с ростом мощности угленосной толщи, а также по падению угольных пластов. Это обуславливает разнообразие состава углей от газовых до антрацитов включительно на юге бассейна. Угли витринитовые (60–80 %), среднезольные (10–25 %) в Долинской и Карагандинской свитах, высокозольные (20–35 %) в Ашлярикской и Тентекской свитах [10]. Различие в метаморфизме углей сказывается и на распределении метана по формам существования (см. табл.).

Из таблицы следует, что подавляющая часть (около 80 %) метана Карагандинского угольного бассейна на глубине свыше 800 м находится в состоянии твердого углеметанового раствора.

Отсюда следует вывод: **для эффективного извлечения метана Карагандинского угольного бассейна необходимы энергетические воздействия на угольные пласты, стимулирующие распад углеметанового раствора и соответствующее газовыделение.**

*Неравновесная термодинамика распада углеметана*

Молекулы газа в угольном веществе или поверхностном слое будем рассматривать как систему невзаимодействующих частиц, погруженную в термостат (углевещество). Квантовые переходы, обусловленные взаимодействием молекул газа с термостатом, будут диссипативными (с вероятностью Р) в отличие от взаимодействия с внешним полем (с вероятностью F). Диссипативные процессы приводят к тому, что вторичное поле (отклик системы) всегда меньше первичного.

Процесс распада углеметана происходит под действием некоторого внешнего поля (теплового, механического и т.п.) и представляет собой необратимый процесс.

Используя общую методологию работ [11, 12], для вероятности диссипативных процессов имеем

$$P = \frac{2\Delta S}{k\tau} \exp\left\{-\frac{E_m - G^0/\bar{N}}{kT}\right\}, \quad (1)$$

где  $\Delta S$  — изменение энтропии в диссипативном процессе;  $E_m$  — среднее значение энергии основного состояния молекул;  $\tau$  — время релаксации.

Полученное нами выражение (1) по форме совпадает с уравнением Аррениуса, но в нашем случае энергия активации реакции распада (деструкции) угольного вещества приобретает более прозрачный физический смысл. Запишем выражение для энергии активации

$$E_{акт} = \frac{E_m - G^0/c}{kT}. \quad (2)$$

В уравнении (2) мы заменили  $\bar{N}$  на  $c$ , т.е. число молекул на их концентрацию. Из уравнения (2) следует, что энергия активации зависит от нескольких параметров: энергии связи молекул  $E_m$  (для нескольких сортов молекул она различна, т.е. мы имеем набор молекулярных уровней энергии); концентрации молекул; энергии Гиббса; температуры.

В нашей модели невзаимодействующих частиц и с учетом аддитивности энергии Гиббса мы будем иметь

$$\begin{aligned} G^0 &= c_1 G_1^0 + c_2 G_2^0 + \dots + c_n G_n^0; \\ c &= c_1 + c_2 + \dots + c_n; \\ E_m &= E_1 + E_2 + \dots + E_n. \end{aligned} \quad (3)$$

Таким образом, каждый сорт молекул имеет свою энергию активации

$$E_{актi} = \frac{E_{mi} - G_i^0/c_i}{kT}. \quad (4)$$

Это приводит к селективности процесса деструкции угольного вещества и ступенчатой функции газовыделения (рис. 6).

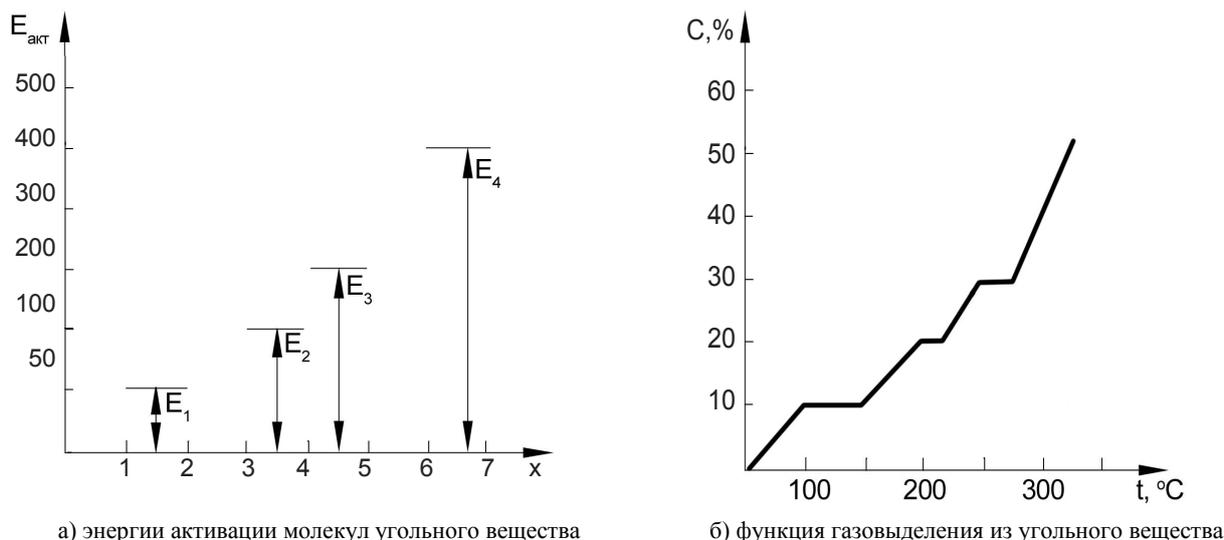


Рисунок 6. Схематическое представление о распределении энергии активации молекул углеводорода и температурная зависимость газовой выделенности из угольного пласта

Из (2) и (4) видно, что чем больше молекул газа или летучих веществ, тем меньше энергия активации. Для наших целей, не делая большой ошибки, мы будем рассматривать только ту часть газовой выделенности, которая связана с метаном. В этом случае энергия активации распада углеметана будет иметь вид

$$E_{акт} = \frac{200 - G^0 / c}{kT} \tag{5}$$

Здесь мы приняли  $E_m = 200$  кДж/моль — средняя энергия связи метана в угольном веществе, о которой мы говорили выше. Энергия активации распада углеметана зависит от температуры так, как это показано на рисунке 7. При температуре  $T = T_p$  собственно и начинается распад углеметана.

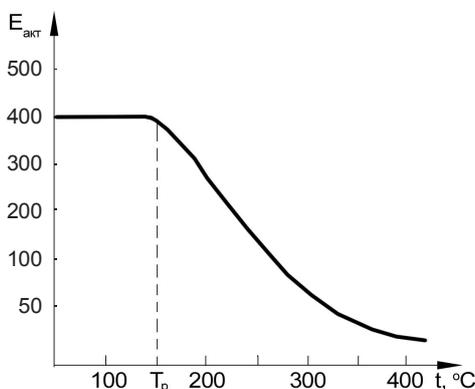


Рисунок 7. Схематическое изображение температурной зависимости энергии активации распада углеметана

В ряде работ для углей ряда метаморфизма методом дериватографии определены значения энергии активации, которые оказались примерно одинаковыми — около  $E_{акт} = 0,65$  кДж/моль.

Выше мы уже отмечали различие температур начала газовой выделенности, например, самая высокая у фюзенита (390 °C), витринита (335 °C), экзинита (250 °C) или  $T_{cp} = 325$  °C. Тогда в формуле (5)  $kT \approx 825 \cdot 10^{-23}$  Дж К<sup>-1</sup>.

Подставляя все численные оценки, мы получим:  $G^0/c = 200 - 536 \cdot 10^{-26}$ . Ясно, что второй член правой части пренебрежимо мал. Вновь, обозначая энергию связи (или энергия распада) через  $E_m$ , мы получаем очень интересное соотношение

$$\frac{G^0}{c} = E_m \tag{6}$$

**Энергия активации процесса распада углеметана тем меньше, чем меньше энергия Гиббса углеводещества.**

*Теоретические аспекты метановыделения из угольных пластов*

Если мы в качестве функции отклика  $\Phi$  из [12] возьмем относительное газовыделение  $\Phi = c/c_0$  и линеаризуем это выражение, то получим формулу:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{kT}{C_1} \cdot \frac{A}{G^0} \cdot c_0, \text{ или}$$

$$c = \frac{kT}{C_1} \cdot \frac{A}{G^0} \cdot c_0^2, \quad (7)$$

где  $c_0$  — начальная концентрация метана в углеводеществе (угольном пласте), т.е. метаносность;  $A$  — работа (энергия) внешних сил (поля);  $C_1$  — константа.

Формула (7) дает квадратичную зависимость газовыделения от метаносности пласта (рис. 8).

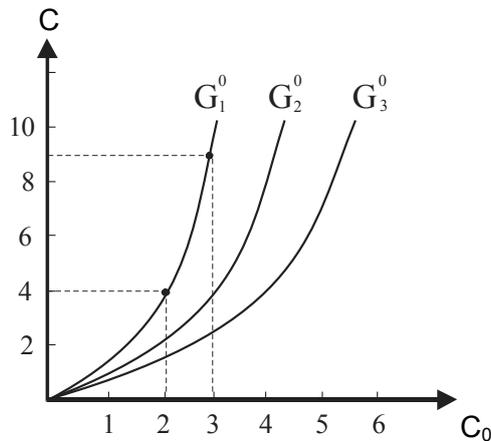


Рисунок 8. Схематическая зависимость газовыделения от метаносности угольного пласта

В простейшем случае метановыделение линейно увеличивается с увеличением глубины залегания пласта и формула (7) дает квадратичную зависимость роста метаносности от глубины залегания.

*Три стадии извлечения метана из угольных пластов*

Из приведенных выше результатов наших исследований и других авторов вытекает следующая картина выхода метана из угольного пласта: на первой стадии инициируется распад углеметана на твердую и газообразную фазы; на второй стадии полученный при распаде газ, а также газ, адсорбированный в поровом пространстве угля, диффундирует по системе трещин и открытых пор в скважинное пространство; на третьей стадии газ выходит на поверхность.

На первой стадии описание процесса распада твердого раствора углеметана осуществляется на основе нашей модели

$$c = \frac{kT}{C_1} \cdot \frac{A}{G^0} \cdot c_0^2.$$

Здесь основную роль играет работа  $A$  внешних сил, определяющая, в конечном счете, возможность деструкции углеводещества и ее интенсивность.

На второй стадии процесс газопереноса сквозь угольный пласт к скважине описывается различными диффузионно-фильтрационными моделями, в которых делаются те или иные приближения.

Массоперенос метана по системе открытых каналов происходит путем фильтрации. Движущей силой процесса выступает градиент давления газа. Поскольку фильтрация — это безынерционный процесс, то для его описания применяется известное уравнение Дарси, которое в одномерном случае записывается так:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{k}{\mu} \cdot \rho \cdot \frac{\partial P}{\partial x} \right],$$

здесь  $k$  — коэффициент проницаемости;  $\mu$  — динамическая вязкость метана.

В случае вытеснения газа воздушным потоком в отточную скважину описание процесса усложняется и уравнения фильтрации выглядят так:

$$n \frac{\partial c}{\partial t} = \operatorname{div} \left[ \frac{kT}{\mu n} c \operatorname{grad}(cR) \right] - W_m - W_o;$$

$$n \frac{\partial c_m}{\partial t} = \operatorname{div} \left[ \frac{kT}{\mu n} c_m \operatorname{grad}(cR) \right] - W_m;$$

$$n \frac{\partial c_o}{\partial t} = \operatorname{div} \left[ \frac{kT}{\mu n} c_o \operatorname{grad}(cR) \right] - W_o,$$

здесь  $W$  — скорость притока газа из пористых блоков в фильтрационный объем; индексы  $m$  и  $o$  относятся к метану и кислороду соответственно.

На третьей стадии процесс выхода метана из угольного пласта на поверхность через скважину обычно описывается классической газодинамикой.

### Заклучение

На сегодняшний день трудности изучения кинетики выхода метана из угольных пластов и последующего движения его по скважине обусловлены своеобразием механизмов механических, химических и структурных параметров угольного вещества. Так, в каменных углях различная степень метаморфизма, неоднородная пористость и трещиноватость, глубина залегания, ряд физических факторов определяют широкий спектр параметров, влияющих на скорость потока газа. Предложенные в настоящей работе модели дают возможность оценить многие параметры эмиссии метана из угольных пластов и, более того, предложить методы интенсификации процесса газовой выделения.

### References

- 1 Saranchuk V.I., Airuni A.T., Kovalev K.E. Under molecule organization, structure and properties of coal. — Kiev, 1988. — 190 p.
- 2 Ettinger I.L., Ettinger I.L. Physical chemistry of gas coal stratum. — M.: Science, 1981. — 103 p.
- 3 Alekseev A., Ulyanov E., Razumov O. etc. The nature of mine methane // Energyonline. — 2010. — No.1 (2) — P. 1–17.
- 4 Glasby G.P. Abiogenic origin of hydrocarbons: A historical overview // Resource Geology. — 2006. — Vol. 56. — P. 85–98.
- 5 Proskurowski G., Lilley M.D., Seewald J.S. at al. Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field // M.: Science, 2008. — Vol. 319. — No.5863. — P. 604–607.
- 6 Medina J.C., Butala S.J., Bartholomew C.H., Lee M.L. Iron-catalyzed CO<sub>2</sub> hydrogenation as a mechanism for coalbed gas formation // Fuel. — 2000. — Vol. 79. — P. 89–93.
- 7 Zaliven S.N. Modeling deformation of microporous adsorbents. The candidate of physic and math science autoref. — Tver, 2010. — 22 p.
- 8 Dyabin U.A., Gushin A.L. Gas hydrates // Sorov educational journal. — 1998. — No.3. — P. 55–64.
- 9 Bin B.A., Bobin B.A. Processes in nature coal and its structure. — M.: IPCDB AS The USSR, 1987. — 136 p.
- 10 Airuni A.T. Present G.M., Baimuhametov S.C. etc. Working out problems of coal methane beds, industrial extraction and use of mine methane in the field of Karaganda city. — M.: Release. Academy of mountains science of Russia, 2002. — 318 p.
- 11 Portnov V.S., Urov V.M. Connection of magnetic susceptibility of magnetic ores with thermodynamic parametrs and the iron maintenance // Mountains journal. — 2004. — No.6. — P. 122–126.
- 12 Urov V.M. Thermodynamic of luminescing systems // Herald of KSU. Physics series. — 2005. — No.3 (39). — P. 13–15.

Г.Г.Таткеева

## Көмір метан қатты қоспасының ыдырауы

Көмір мен шахталы метанның алыну сұрақтары зерттелген. Көмір+метан қатты ерітіндісінің ыдырауының термодинамикалық моделі ұсынылған. Көмірлі қабаттардан метан эмиссиясының теоретикалық аспектісі қарастырылған. Метанды көмірлі қабаттардан бөліп алудың үш сатысы ұсынылған. Сондай-ақ бөліп алудың кинетикасы және скважинадағы оның тізбектей қозғалысының қиындықтары көрсетілген. Ұсынылған модельдердің эксперименталды берілгендерімен келісімі талқыланды.

---

G.G.Tatkeeva

### **Decay of coal methane firm solution**

Question of coal and mine's methane origins was considered. The thermodynamic model of decay coal and methane firm solution was offered. Theory aspect of methane emission was also considered. Was offered three steps to extract methane from coal stratum. There are problems with learning of kinetics exit of methane from coal stratum and subsequent condition of moving in the chink. Discussing agree with offered models on testing results.

А.К.Турсунбаева

*Карагандинский государственный технический университет (e-mail: atursunbaeva75@mail.ru)***Некоторые вопросы теории вязкости растворов**

Рассмотрены различные типы жидкостей и их свойства. Показано, что теория пока не может предложить формул, пригодных хотя бы для ориентировочных расчетов вязкости истинных растворов по вязкости их компонентов. Предложен термодинамический подход к определению кинематической вязкости растворов. Полученная в рамках такого подхода формула показывает линейное увеличение кинематической вязкости от давления. Определена температурная зависимость кинематической вязкости раствора. Обсуждается согласие предложенных моделей с экспериментальными данными.

*Ключевые слова:* жидкость, вязкость, компоненты, термодинамический подход, кинематическая вязкость, давление, расчет.

*Введение*

При решении технических проблем чаще всего нужно определить вязкость не чистых веществ, а смесей жидкостей, растворов, суспензий, эмульсий и т.п., однако в настоящее время известны немногочисленные методы, которые чаще всего теоретически не обоснованы.

Вязкость водных растворов неэлектролитов увеличивается с возрастанием концентрации, а с повышением температуры она уменьшается. Вязкость растворов органических веществ в органических растворителях тоже увеличивается с повышением концентрации растворенного вещества, но известны и обратные случаи. Вязкость водных растворов электролитов чаще всего увеличивается с повышением концентрации электролита, но иногда на кривой появляются максимумы или минимумы. Такое разнообразие поведения жидких растворов заставляет исследователей прибегать все к новым и новым моделям, поскольку теория даже простых жидкостей еще далека от своего завершения [1].

В настоящей работе предлагается новая модель вязкости растворов и проводится сравнение с существующими теориями.

*Классификация реологических моделей жидкостей*

На сегодняшний день растворы различают как:

- ньютоновскую жидкость;
- бингамовскую вязкопластичную жидкость;
- псевдопластичную жидкость;
- дилатантную жидкость.

Классификация реологических моделей жидкостей осуществляется по зависимости вязких напряжений от скорости (градиента скорости)  $\dot{\gamma} = \left| \frac{\partial \mathfrak{Q}}{\partial z} \right|$ . Для ньютоновской жидкости — линейный за-

кон:  $\sigma = \alpha \dot{\gamma}$ . Для неньютоновской жидкости:  $\sigma = \alpha \dot{\gamma}^n$ . Псевдопластик —  $n < 1$ , при медленных движениях вязкость велика, затем убывает. Дилатантная жидкость —  $n > 1$ , вязкость растет с увеличением скорости. Бингамовский пластик — модель Бингама подобна модели сухого трения

$$\sigma = \begin{cases} \sigma_0 + \alpha \dot{\gamma}, & \dot{\gamma} > 0, \\ -\sigma_0 + \alpha \dot{\gamma}, & \dot{\gamma} < 0. \end{cases}$$

Наиболее известные псевдопластичные жидкости — краски, эмульсии и некоторые суспензии.

Хотя дилатантные жидкости не так распространены, но их довольно много, к ним относятся большинство дефлокулянтов: глиняные суспензии, системы песок/вода.

Примером бингамовской жидкости может служить краска, в которой за счёт действия связующих веществ (в частности карбоксиметилцеллюлозы) возникает порог для напряжения сдвига, и она способна образовывать неподвижные слои на вертикальных поверхностях.

Отдельным случаем неньютоновских жидкостей являются тиксотропные и реопексные жидкости, вязкость которых изменяется с течением времени.

Если вязкость жидкости со временем уменьшается, то жидкость называют тиксотропной, а если увеличивается — реопексной.

#### Теоретические аспекты вязкости растворов

Имеется ряд формул для вычисления вязкости простых жидкостей, полученных теоретически на основе различных моделей их строения. Наиболее популярна следующая формула:

$$\mu = \frac{s}{\omega} \sqrt{2\pi mkT} \exp \frac{U_a}{RT}. \quad (1)$$

Выведенная на основе активационной модели течения, согласно которой течение возникает в результате тепловых перемещений молекул преимущественно в направлении действующей на них силы. В отсутствие сдвиговых напряжений перемещения имеют характер хаотично направленных скачков на расстояние  $s$  порядка диаметра молекул  $d$ , а их частота определяется вероятностью флуктуационного возникновения в жидкости полостей (вакансий) с объемом  $\omega$ , достаточным для размещения в ней молекулы. Тот и другой параметры по порядку величины равны соответствующим размерам молекул, так что  $\frac{s}{\omega} \approx \frac{1}{d^2}$ . Количественно эта вероятность описывается экспоненциальным множителем формулы через энергию  $U_a$  образования полости, которая в эксперименте воспринимается как энергия активации течения и является одной из основных характеристик жидкостей. В формуле энергия активации отнесена к молю вещества, и  $R$  — газовая постоянная 8,31 (Дж/ моль К). В целом предсказываемая формулой (1) зависимость вязкости жидкости от массы молекул выполняется удовлетворительно. Проверка этой и других закономерностей сильно осложняется тем, что в реальности с изменением одного параметра, например, массы молекул, изменяются и другие параметры, входящие в формулу, в первую очередь энергия активации.

Теория пока не может предложить формул, пригодных хотя бы для ориентировочных расчетов вязкости истинных (неколлоидных) растворов по вязкости их компонентов. Проблема заключается в нахождении энергии активации течения смеси. Можно утверждать, что зависимость вязкости от состава будет в определенной мере повторять зависимость энергии активации от состава.

Теория пока не может предложить формул, пригодных хотя бы для ориентировочных расчетов вязкости истинных (неколлоидных) растворов по вязкости их компонентов. Проблема заключается в нахождении энергии активации течения смеси. Можно утверждать, что зависимость вязкости от состава будет в определенной мере повторять зависимость энергии активации от состава.

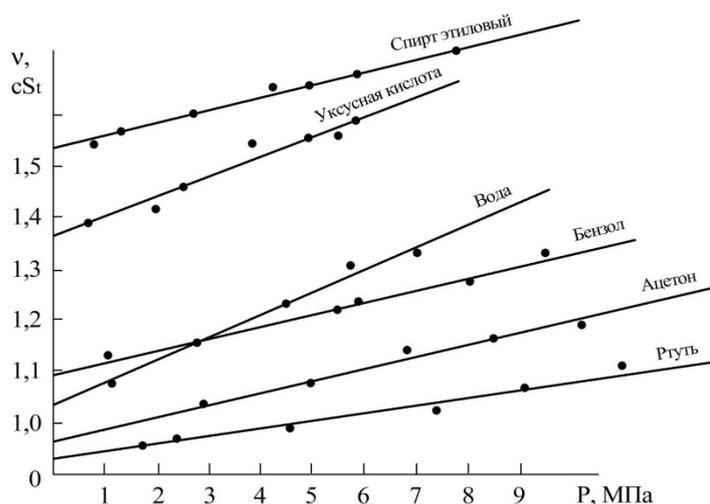


Рисунок 1. Теоретические зависимости кинематической вязкости от давления для некоторых жидкостей

Мы рассмотрим вопрос о вязкости раствора с позиции термодинамического подхода, развитого в работе [2]. В качестве функции отклика возьмем кинематическую вязкость  $\nu$ , тогда будем иметь

$$v = \frac{kT}{c} \cdot \frac{W}{G_{см}^0} \cdot \bar{N}, \quad (2)$$

где  $\bar{N}kT = pV = (V = 1) = p$  — давление в потоке раствора;  $W$  — кинетическая энергия частиц (молекул) раствора  $W = mv^2/2$ ;  $G_{см}^0$  — энергия смеси (раствора);  $c = \text{const}$ ;  $m$  — масса частиц;  $v$  — их скорость.

Уравнение (2) примет вид

$$v = \frac{1}{c} \cdot \frac{p}{2G_{см}^0} \cdot mv^2. \quad (3)$$

Энергия Гиббса является величиной аддитивной

$$G_{см}^0 = X_1G_1^0 + X_2G_2^0 + \dots + X_nG_n^0 = \sum_{i=1}^n X_iG_i^0, \quad (4)$$

где  $X_i$  — количество  $i$ -го компонента в растворе;  $G_i^0$  — его энергия Гиббса.

Уравнение (3) совместно с (4) дает зависимость кинематической вязкости от состава раствора через энергию Гиббса.

Справочные данные о вязкости индивидуальных веществ, растворов и газов в основном упорядочены по признаку усложнения (удлинения) их химических формул. Такой способ систематизации подразумевает отсутствие у веществ других свойств, определяющих их вязкость. На самом деле такие свойства существуют, что следует из приведенных выше рассуждений. Следует иметь в виду, что экспериментальный справочный материал и теория предполагают принадлежность обычных жидкостей к ньютоновским, хотя в случае водных растворов некоторых солей появление неньютоновских свойств не исключено вследствие их гидролиза с образованием коллоидных частиц или высокомолекулярных гидроксокомплексов, сходных по свойствам с полимерами.

На образование полости (на «рыхление» жидкости), как отмечалось выше, расходуется так называемая энергия активации вязкого течения. Энергия активации уменьшается с ростом температуры и понижением давления. В этом состоит одна из причин резкого снижения вязкости жидкостей с повышением температуры и роста её при высоких давлениях. При повышении давления до нескольких тысяч атмосфер  $\mu$  увеличивается в десятки и сотни раз. Строгая теория вязкости жидкостей, в связи с недостаточной разработанностью теории жидкого состояния, ещё не создана. На практике широко применяют ряд эмпирических и полуэмпирических формул вязкости, достаточно хорошо отражающих зависимость вязкости отдельных классов жидкостей и растворов от температуры, давления и химического состава.

Вследствие различной техники измерения давление выше атмосферного условно делят на высокое и сверхвысокое (выше 1000 атм.). Изменение характера зависимости вязкости от давления имеет место примерно на границе между ними. Варбург, Фауст и некоторые другие исследователи нашли, что при давлении ниже 700–800 атм. зависимость вязкости от давления близка к линейной и с некоторым приближением подчиняется простому уравнению

$$\mu_p = \mu_0(1 + \alpha_T p), \quad (5)$$

где  $\mu_p$  — вязкость при давлении  $p$ ;  $\mu_0$  — вязкость при атмосферном давлении;  $\alpha_T$  — постоянная при данной температуре;  $p$  — избыток давления над атмосферным.

Полученная нами формула (3) также показывает линейное увеличение кинематической вязкости от давления. В отличие от (5) полученная нами формула позволяет предсказывать скорость изменения кинематической вязкости различных жидкостей и растворов по их термодинамическим характеристикам, поскольку она пропорциональна  $1/G^0$ .

Существует большое количество зависимостей вязкости от температуры, что говорит о неблагоприятии в этой области. Ни одна из предложенных существующих зависимостей не может быть использована для выработки корректирующих или компенсирующих воздействий в процессе измерения. При изменении температуры воды Пуазейль предложил определять коэффициент динамической вязкости по эмпирической формуле

$$\mu = \mu_0(1 + 0,0337t + 0,000221t^2), \quad (6)$$

где  $\mu_0$  — вязкость при температуре  $t_0 = 0$  °С.

Горп и Роджер предложили использовать полученную Пуазейлем формулу и для других жидкостей, придав ей следующую форму:

$$\mu = \frac{\mu_0}{1 + \alpha t + \beta t^2}, \quad (7)$$

где  $\alpha, \beta$  — экспериментально определяемые параметры.

Кроме того, различными авторами (Кох, Гретц, Гааз, Слот, Дефф и др.) были предложены свои формулы.

В настоящее время большинство авторов приходят либо к экспоненциальной зависимости вязкости от температуры

$$\mu = Ae^{\frac{B}{T}} \quad (8)$$

либо к формуле Бачинского

$$\mu = \frac{C}{V - b}, \quad (9)$$

где  $A, B, C$  — постоянные;  $b$  — удельный объем вещества, при котором вязкость становится бесконечно большой, т.е. «предельный объем»;  $(V-b)$  — «свободный объем».

Температурная зависимость кинематической вязкости раствора также может быть получена из нашей формулы (3), если учесть, что

$$G^0 = A + BT + CT^2, \quad (10)$$

где  $A, B, C$  — постоянные.

Тогда формула (3) принимает вид

$$\nu = \frac{1}{c} \cdot \frac{p}{2(A + BT + CT^2)} \cdot mv^2. \quad (11)$$

По форме наша формула совпадает с уравнением Торпа и Роджера (7). Качественная зависимость (11) показана на рисунке 2.

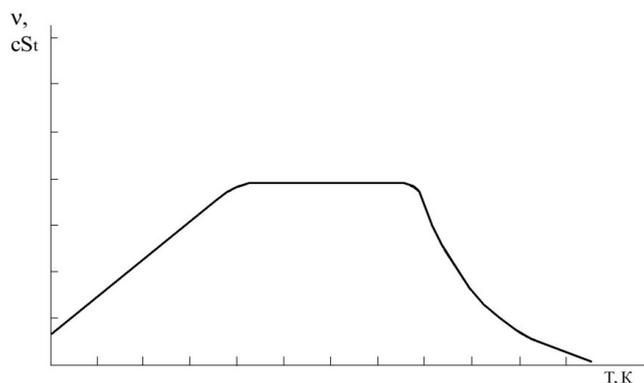


Рисунок 2. Теоретическая зависимость кинематической вязкости жидкости от температуры

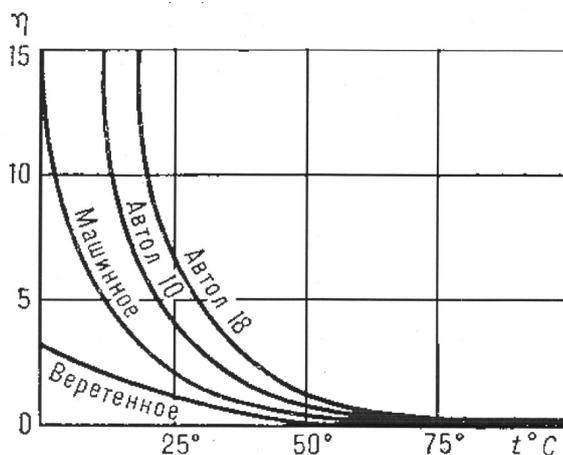


Рисунок 3. Температурная зависимость высоковязких жидкостей

Особое место в теоретической и прикладной реологии занимает формула Эйнштейна для вязкости  $\mu$  разбавленных, неструктурированных коллоидных растворов

$$\mu = \mu_0(1 + \alpha\varphi), \tag{12}$$

Здесь  $\mu_0$  — вязкость растворителя;  $\varphi$  — объемная доля дисперсной фазы во взвеси;  $\alpha$  — числовой коэффициент, равный 2,5 для частиц сферической формы. Формула дает приемлемые по точности результаты при концентрации  $\varphi$  не более 0,1 (рис. 4). При этом должно быть гарантировано отсутствие слипания частиц.

Структура дисперсной системы определяется взаимодействием частиц и их концентрацией. Неструктурированные системы — это суспензии, эмульсии и более тонкие взвеси (золи), в которых полностью исключено слипание частиц при малой или умеренной их концентрации. Они же при большой концентрации переходят в кристаллоподобное состояние, т.е. частицы, вследствие взаимного отталкивания, располагаются в узлах правильной решетки с периодом, равным примерно  $(1/n)^{1/3}$ , где  $n$  — число частиц в единице объема взвеси. Системы с периодической структурой склонны к дилатантному типу течения. Системы с выраженной склонностью частиц к слипанию образуют коагуляционную структуру (гель) — более или менее рыхлую сетку из взаимосцепленных частиц. Им присущ тиксотропный тип поведения под нагрузкой.

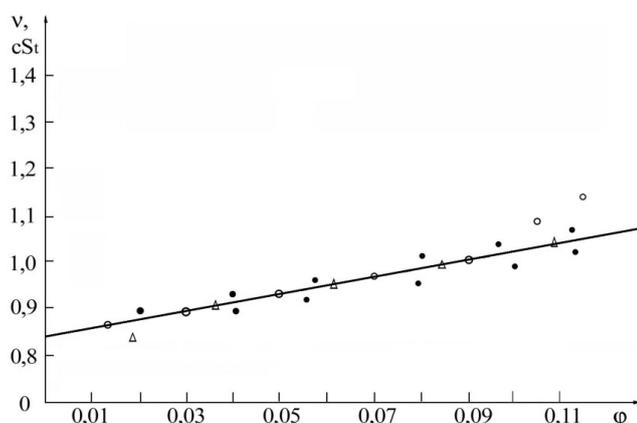


Рисунок 4. Зависимость кинематической вязкости водного раствора от содержания твердой фракции

К настоящему времени не выявлено фактов, которые бы дали повод усомниться в справедливости сформулированного П.А. Ребиндером основополагающего принципа теоретической реологии: вязкость определяется структурой и остается неизменной до тех пор, пока неизменна структура материала. Продуктивность структурных представлений в реологии дисперсных систем заметно выше, чем в теории вязкости индивидуальных жидких веществ или истинных растворов. Этим предопределена ведущая роль коллоидов в формировании общих представлений реологии.

В дополнение к приведенной выше формуле Эйнштейна создано большое число ее модификаций с целью расширения диапазона концентраций дисперсной фазы, при которых можно вычислять вязкость взвесей. Чаще всего модифицированные формулы представляют собой степенные ряды по концентрациям  $\varphi$  с очень разной у различных авторов величиной коэффициентов при высших степенях концентрации. В обобщенном виде формула имеет вид

$$\mu = \mu_0(1 + \alpha\varphi + k_1(\alpha\varphi)^2 + k_2(\alpha\varphi)^3 + \dots), \tag{13}$$

где  $k_1, k_2$  — коэффициенты порядка единицы, значение которых различно у разных авторов. При оценочных вычислениях, не делая грубой ошибки, их можно считать равными единице. Вместе с тем следует обратить внимание на то, что при конечном числе членов ряда эта формула в любом варианте не может дать значение вязкости, равное бесконечности, которое, естественно, должно получаться при концентрации твердой дисперсной фазы  $\varphi = 1$ .

Из других форм привлекательно своей простотой уравнение Бринкмена

$$\mu = \frac{\mu_0}{(1 - \varphi)^\alpha}, \tag{14}$$

которое также выведено на основе уравнения Эйнштейна и дает очевидный результат:  $\mu = \infty$  при  $\varphi = 1$ , т.е. при переходе к монолитному твердому веществу.

В заключение обсудим еще один вопрос, остающийся пока дискуссионным, — о связи вязкости жидкости с ее поверхностным натяжением. По мнению эксперта SEED Бернда Эггена, вязкость и поверхностное натяжение — абсолютно независимые величины: вязкость — это динамическое явление (поперечные силы), а поверхностное натяжение — это статическая величина (силы взаимодействия поверхностей).

Однако в ряде работ связь вязкости жидкости с ее поверхностным натяжением определена как экспериментально, так и теоретически.

Если мы обратимся к полученной нами формуле типа (3), то нетрудно получить, учитывая, что  $G^0 = \sigma S$ , следующее уравнение связи вязкости жидкости с ее поверхностным натяжением:

$$v = \frac{J}{\sigma}, \quad (15)$$

где  $J$  — постоянная жидкости при данных термодинамических условиях.

По мнению эксперта SEED Бернда Эггена, «ртуть обладает довольно небольшой вязкостью и довольно высоким уровнем поверхностного натяжения». Именно такой результат следует из полученной нами формулы (15). Сказанное иллюстрирует рисунок 3.

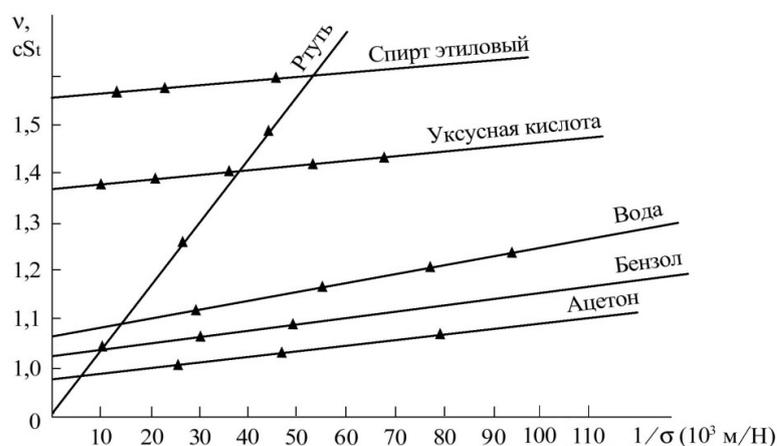


Рисунок 5. Иллюстрация формулы (5) для некоторых жидкостей

### Заключение

Мы затронули лишь небольшую часть вопросов из сложной проблемы вязкости растворов, но в рамках нашей модели нет неопределенных параметров и все полученные соотношения допускают экспериментальную проверку.

### References

- 1 *Frenkel Y.I.* Kinetically theory of liquid. — L.: Science, 1975. — 346 p.
- 2 *Fisher I.Z.* Statistically theory of liquid. — M.: Science, 1961. — 268 p.

Ә.К.Тұрсынбаева

## Тұтқыр ерітінді теориясының кейбір сұрақтары

Мақалада сұйықтың түрлері бейнелері мен оның қасиеттері қарастырылған. Теория әзірге шамалы тұтқыр ерітіндіні компоненттердің тұтқырлығы бойынша есептеулерге жарамды формулаларды бере алмайтындығы көрсетілген. Кинематикалық ерітіндінің тұтқырлығын айқындауға термодинамикалық жағынан келу ұсынылған. Бұл тұрғыдан қарастырылған формула кинематикалық тұтқырлықтың қысымнан сызықты өсуін көрсетті. Кинематикалық тұтқырлы ерітіндінің температуралық тәуелділігі айқындалып, тәжірибелі мағлұматтардың модельдермен келісімі талқыланды.

A.K.Tursunbaeva

### **Some questions of the theory of solutions viscosity**

Various types of liquids and their properties are considered. It is shown, that the theory cannot offer formulas yet, suitable at least for rough calculations of viscosity of true solutions on viscosity of their components. The thermodynamic approach to definition of kinematic viscosity of solutions is offered. The formula received within the limits of such approach shows linear increase in kinematic viscosity from pressure. Temperature dependence of kinematic viscosity of a solution is defined. The consent of the offered models is discussed with experimental data.

В.М.Юров

*Казахстанский государственный университет им. Е.А.Букетова (e-mail: exciton@list.ru)*

## Поверхностное натяжение нанокристаллов

Дан обзор теоретических представлений о поверхностном натяжении нанокристаллов. Предложены способы его экспериментального определения, в основе которых лежит зависимость физических свойств нанокристалла от его обратного размера. Проведено сравнение величин поверхностного натяжения в твердой и жидкой фазах. Определен физический смысл постоянной Русанова.

*Ключевые слова:* поверхностное натяжение, нанокристаллы, обратный размер, фаза, постоянная Русанова, физический смысл.

### Введение

Роль поверхности в свойствах нанокристаллов оказывается настолько существенной, что эти свойства могут принципиально отличаться от соответствующих объемных свойств.

Прикладной интерес к наноматериалам обусловлен возможностью модификации и изменением свойств материалов при переходе их к нанокристаллическому состоянию.

Основы термодинамики криволинейных границ раздела были заложены еще Дж. Гиббсом [1]. Затем Р. Толмен и его последователи свели эту проблему к учету размерной зависимости поверхностного натяжения (см., напр., [2]).

В 1949 г. Р. Толмен вывел свое известное уравнение для поверхностного натяжения  $\sigma$

$$\sigma / \sigma_{\infty} = (1 + 2\delta / R_s)^{-1}, \quad (1)$$

здесь  $\sigma_{\infty}$  — поверхностное натяжение для плоской поверхности;  $R_s$  — радиус поверхности натяжения;  $\delta > 0$  — расстояние между эквимолекулярной разделяющей поверхностью и поверхностью натяжения для плоской границы.

Порядок величины параметра  $\delta$ , называемого толменовской длиной, или постоянной Толмена, должен быть сравним с эффективным молекулярным диаметром  $a$ .

При  $R \gg \delta$  формула Толмена может быть переписана в виде

$$\sigma / \sigma_{\infty} = 1 - 2\delta / R. \quad (2)$$

Таким образом, подход Толмена сводится к учету поправки на кривизну поверхности к макроскопическому значению поверхностного натяжения  $\sigma_{\infty}$ . Случай, когда  $R$  и  $\delta$  имеют один порядок Толменом, не рассматривался, он был рассмотрен в [3].

Следует отметить, что экспериментально определить постоянную Толмена не представляется возможным. Экспериментальное определение поверхностного натяжения твердых тел, включая нанокристаллы, затруднено тем, что их молекулы (атомы) лишены возможности свободно перемещаться. Исключение составляет пластическое течение металлов при температурах, близких к точке плавления [4]. Недавно нами предложено 3 метода экспериментального определения поверхностного натяжения твердых тел — диэлектриков и магнитных материалов [5–7].

Для малых  $R$  А.И. Русанов [8] получил асимптотическую линейную зависимость

$$\sigma = KR, \quad (3)$$

здесь  $K$  — коэффициент пропорциональности. Формула (3) получена на основе термодинамического рассмотрения и должна быть применима к малым объектам различной природы. Однако границы применимости формулы (3) и значения параметра  $K$  остаются до сих пор практически неисследованными.

В настоящей работе мы определим физический смысл постоянной Русанова применимости формулы (3). Также рассмотрим методы экспериментального определения поверхностного натяжения нанокристаллов. Предлагаемая статья является продолжением [9].

### Расчет поверхностного натяжения нанокристаллов

В [3] был применен метод термодинамической теории возмущений к исследованию размерной зависимости удельной свободной энергии малых кристаллов, включая нанокристаллы. При расчетах

избыточной свободной энергии  $\psi$  для инертных газов использовался потенциал Леннард-Джонса, в то время как при исследовании избыточной свободной энергии нанокристаллов алюминия использовался осциллирующий потенциал Шиффа  $\Phi_s$ . В случае галогенидов щелочных металлов в парный потенциал взаимодействия наряду с кулоновским потенциалом входила поправка, описывающая отталкивание при перекрывании электронных оболочек различных по знаку ионов.

Результаты расчетов приведены в таблице 1. Сделаем теперь следующие замечания. Авторы работы [3] ошибочно считают, что поверхностное натяжение галогенидов щелочных металлов, определенное в работе [10] и указанное в нижней части таблицы, относится к твердым частицам. На самом деле, в работе [10] определялось поверхностное натяжение на границе кристалл-расплав по краевому углу смачивания. Далее в [3] не учитывается соотношение Шаттльворта и Херинга

$$\sigma = \omega + \Omega(\partial\omega/\partial\Omega)_T, \quad (4)$$

где  $\Omega$  — площадь поверхности твердого тела;  $\omega$  — поверхностная энергия.

Иными словами нельзя отождествлять удельную поверхностную энергию, как это сделано в работе [3], с поверхностным натяжением — они равны между собой только в случае жидкости. В противном случае могут возникать большие погрешности (см., напр., [11]).

Т а б л и ц а 1

**Результаты расчетов величин  $\sigma$ ,  $\delta$  и  $K$  для нанокристаллов инертных газов, металлических частиц и галогенидов щелочных металлов [3]**

Вещества	Т, К	d, А	$\sigma_\infty$ , мН/м			K, $10^{10}$ мДж/м <sup>3</sup>	
			расчет	экспер.	теорет. <sup>2</sup>	расчет	экспер.
Ne	22	0,71	16,1	5 <sup>1</sup>	20,3	2,7	—
Ar	83	0,90	41,9	14 <sup>1</sup>	44,6	5,8	—
Kr	117	1,06	50,8	17 <sup>1</sup>	54,5	6,6	—
Xe	161	1,23	60,6	19 <sup>1</sup>	64,1	7,2	—
Al	180	0,35	1253	1140	1406	263	25
NaCl	300	0,31	147	116	158,183	34,5	—
NaBr	300	0,37	129	99	138,173	25,8	—
KI	300	0,57	85	79	113,132	11,1	—
KCl	300	0,60	117	99	141,155	17,2	—

*Примечание.* <sup>1</sup> — Экспериментальные данные относятся к жидкому состоянию; <sup>2</sup> — теоретические значения относятся к кристаллографической грани {100} (данные получены в различных работах, библиография которых приведена в [3]).

В [12], с использованием модели Дебая, получено выражение для постоянной Толмена. Показано, что знак постоянной определяется соотношением амплитуд тепловых колебаний атомов, находящихся в объеме и на поверхности малой частицы.

Как мы уже говорили, физически постоянная Толмена  $\delta$  означает расстояние от поверхности натяжения до эквивалентной поверхности [13].

В основе расчетов зависимости поверхностного натяжения  $\sigma$  от радиуса наночастицы в [12] лежит прямая пропорциональность между поверхностным натяжением и температурой плавления  $T_m$ . Эта зависимость проиллюстрирована на рисунке 1. На нем ромбиками обозначены экспериментальные данные для 54 элементов периодической таблицы Менделеева, взятые из [14, 15], а прямой линией — расчет по формуле

$$\sigma = 7,016 \cdot 10^{-4} T_m, \quad (5)$$

где численный коэффициент получен методом регрессионного анализа.

Следует отметить, что значения  $\sigma$  в [14, 15] приведены для жидких металлов и сплавов. Тем не менее авторы [12] считают, что уравнение (5) может быть обосновано в рамках модели Дебая для твердого тела. Обращает на себя внимание и некорректность записи уравнения (5), имеющего различные размерности правой и левой частей.

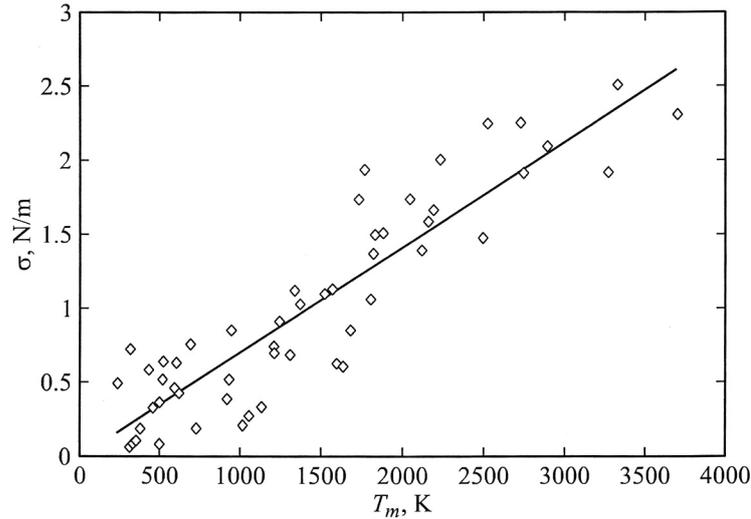


Рисунок 1. Корреляционная зависимость поверхностного натяжения от температуры плавления [12]

### Плавление наночастиц

Томсон впервые получил формулу, которая описывала зависимость температуры плавления частицы, находящейся в равновесии со своим расплавом, в зависимости от ее радиуса [2]

$$T_m(r) = T_0 [1 - (\nu / L)(2\sigma / r)], \quad (6)$$

где  $T_m(r)$  — температура плавления частицы радиуса  $r$ ;  $T_m$  — температура плавления макрочастицы;  $\nu$  — удельный объем;  $L$  — удельная теплота плавления макрочастицы.

Формула Томсона содержит внутреннее противоречие [2], так как, согласно этой формуле, малая частица должна расплавиться при температуре, меньшей, чем температура расплава, в равновесии с которым она находится.

В последующих работах различных авторов при выводе зависимости  $T_m(r)$  были сделаны более реалистические предположения [8].

Приведем некоторые из них, следуя [2]:

$$T_m(r) = T_0 \left[ 1 - 2 / (\rho_s L r) (\sigma_s - \sigma_\ell (\rho_s / \rho_\ell)^{2/3}) \right];$$

$$T_m(r) = T_0 \left[ 1 - 3 / (\rho_s L r) (\sigma_s - \sigma_\ell (\rho_s / \rho_\ell)^{2/3}) \right];$$

$$T_m(r) = T_0 \left[ 1 - 2 / (\rho_s L r) (\sigma_{s\ell} / (r - \delta) - \sigma_\ell / r (1 - \rho_s / \rho_\ell)) \right], \quad (7)$$

где  $\sigma_s$  и  $\sigma_\ell$  — поверхностные натяжения твердой и жидкой фаз;  $\sigma_{s\ell}$  — поверхностное натяжение на границе раздела твердой и жидкой фаз;  $\rho_s$  и  $\rho_\ell$  — плотности твердой и жидкой частиц;  $\delta$  — толщина слоя расплава на твердой частице.

Здесь также существует трудность, так как в формулу (7) входит поверхностное натяжение твердой фазы, определить которое в рамках традиционных методов невозможно.

В рамках термодинамического подхода, развитого нами в ряде работ (см., напр., [16]), для зависимости температуры плавления наночастиц от их размера мы получили следующее выражение:

$$T_{nl} = T_0 \left( 1 - \frac{r_k}{r} \right), \quad (8)$$

где  $T_0$  — температура плавления массивного образца;  $r_k = 2\sigma\nu/RT$ ;  $\sigma$  — поверхностное натяжение;  $\nu$  — молярный объем;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Зависимость на рисунке 2 с большой точностью описывается выражением (8).

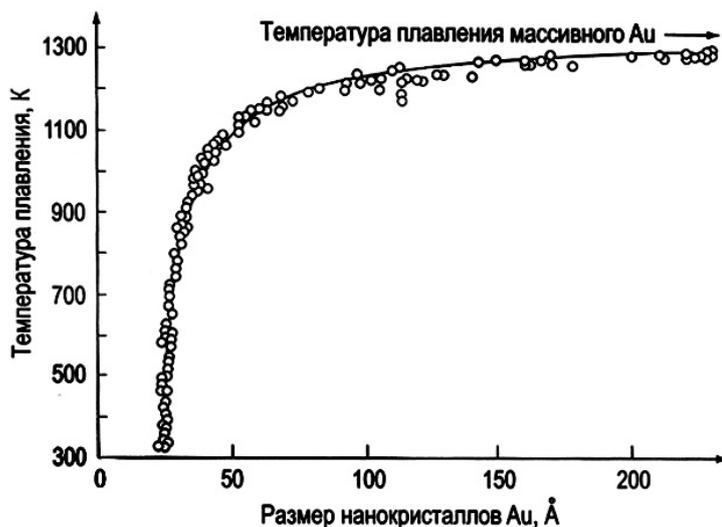


Рисунок 2. Температура плавления нанокристаллов золота как функция их размера [17]

В результате расчетов нами получено  $\sigma_{Au}=366$  эрг/см<sup>2</sup>. Это в три раза больше, чем  $\sigma_{Au}$  в жидкой фазе. Таким образом, нами предлагается довольно простой метод определения поверхностного натяжения наночастиц.

#### Физический смысл коэффициента Русанова

Выше (формула 3) мы говорили, что в формуле Русанова значения параметра  $K$  для конкретных систем остаются до сих пор практически не исследованными.

В рамках нашей модели [16] для  $K$  нетрудно получить

$$K = \frac{RT}{2\vartheta} \cdot \left( 1 + \frac{A(r)}{A_0} \right), \quad (9)$$

здесь  $A_0$  — измеряемая физическая величина массивного образца;  $\vartheta$  — молярный объем;  $T$  — температура;  $R$  — газовая постоянная. При этом верны соотношения [16]

$$A(r) = A_0 \left( 1 - \frac{d}{r} \right), \quad d = \frac{2\sigma\vartheta}{RT}. \quad (10)$$

Критерий применимости формулы А.И.Русанова выразится в виде (табл. 2)

$$r \geq d = \frac{2\sigma\vartheta}{RT}. \quad (11)$$

Т а б л и ц а 2

#### Критерий применимости линейной формулы А.И. Русанова

Металл	$r$ , нм	Металл	$r$ , нм
Свинец	0,9	Серебро	1,1
Олово	0,8	Золото	1,1
Железо	1,2	Медь	1,0

Из таблицы видно, что для всех металлов  $r$  имеет величину около 1 нм. Удивительно, но такой же порядок имеет критический размер  $r_k$  зародыша при образовании кристаллов.

#### Размерная зависимость поверхностного натяжения нанокристаллов

Если в качестве функции отклика в [16] мы возьмем поверхностное натяжения нанокристалла, то сразу получаем выражение, аналогичное (8):

$$\sigma(r) = \sigma_{\infty} \left( 1 - \frac{r_k}{r} \right), \quad (12)$$

где  $r_k$  — критический радиус, начиная с которого проявляются размерные эффекты.

Полученная формула (12) по форме совпадает с формулой Гиббса – Толмен – Кенига – Баффа

$$\sigma(r) = \sigma_{\infty} \left( 1 - \frac{2\delta}{r} \right), \quad (13)$$

где  $r_k = 2\delta$ .

Поскольку  $r_k$  мы можем экспериментально определять, например, по зависимости (8), это дает возможность экспериментального определения постоянной Толмена  $\delta$ .

Сказанное иллюстрирует рисунок 3 из работы [3].

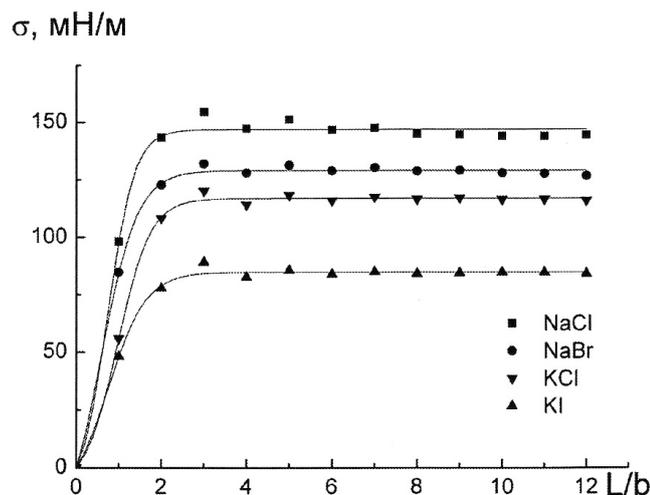


Рисунок 3. Размерная зависимость удельной свободной энергии  $\sigma$  галогенидов щелочных металлов

### Заключение

Полученные нами формулы позволяют экспериментально определять поверхностное натяжение нанокристаллов и тем самым весь спектр физических свойств, присущих нанокристаллическому состоянию вещества.

### References

- 1 *Hibbs J.V.* Termodinamicheskie works. — M.; L.: GITTL, 1950. — 303 p.
- 2 *Almjasheva O.V., Hussars V.V., Lebedev O.V.* Poverhnostnye of the phenomenon. The manual. — SPb.: Publishing house SpbGeTu «LETI», 2004. — 28 p.
- 3 *Slobnjakov N.J., Samsonov V.M., Bazulev A.N., etc.* About a superficial tension of nanocrystals the various nature // The Condensed environments and interphase borders. — 2007. — Vol. 9. — No.3.
- 4 *Hohstein A.J.* A superficial a tension of firm bodies and adsorption. — M.: Nauka, 1976. — 256 p.
- 5 *Jurov V.M., etc.* The way of measurement of a superficial tension of firm bodies / Patent No.57691. — Astana, 2009.
- 6 *Jurov V.M., etc.* The way of measurement of a superficial tension and density of superficial conditions of isolators / Patent No. 58155. — Astana, 2009.
- 7 *Jurov V.M., etc.* The way of measurement of a superficial tension of magnetic materials / Patent No. 58158. — Astana, 2009.
- 8 *Rusanov A.I.* Phase of balance and the superficial phenomena. — L.: Chemistry, 1967. — 346 p.
- 9 *Jurov V.M., Guchenko S.A., Ibraev N.H.* Superficial a tension of nanoparticles // The Scientific life. — No. 5. — M.: Science, 2009. — P. 14–21.
- 10 *Hokonov H.B.* Superficial of the phenomenon in liquid metals and firm phases arising in them. — Kishinev, 1974. — 203 p.
- 11 *Jurov V.M.* Magnitnaja a susceptibility of small particles of ferromagnetic // Modern problems of science and education. — No. 4. — 2009. — P. 152–156.
- 12 *Rehviashvili S.S., Kishtikova E.V., Karmokova R. JU, etc.* To calculation of constant of Tolmen // Letters in JTF. — 2007. — Vol. 33. — No. 2.
- 13 *Ono C., Kondo S.* Molekuljarnaja the theory superficial a tension. — M.: IL, 1963. — 284 p.

- 14 *Nizhenko V.I., Floka L.I.* Superficial tension of liquid metals and alloys. — М.: Metallurgy, 1981. — 208 p.
- 15 *Babichev A.P., Babushkina N.A., Bratkovskij A.M., etc.* Physical sizes. The directory. — М., 1991. — 1232 p.
- 16 *Jurov V.M.* Poverhnochnoe a tension of firm bodies // Vestnik KarGU, sulfurs. Physics, 2007. — № 1 (45). — P. 23–29.
- 17 *Oura K, Lifshits V. G., Saranin A.A., etc.* Introduction in surface physics. — М.: Nauka, 2006. — 490 p.

В.М.Юров

### **Нанокристалдардың беттік керілуі**

Нанокристалдардың беттік керілуі жөніндегі теориялық жұмыстарға шолу жасалды. Оны эксперименталдық анықтаудың тәсілдері ұсынылды. Бұл тәсілдердің негізінде нанокристалдың физикалық қасиеттерінің оның кері өлшемдерімен байланысы ескерілді. Қатты және сұйық күйлердің беттік керілуінің шамалары салыстырылды. Русановтың тұрақтысының физикалық мағынасы анықталды.

V.M.Jurov

### **Superficial tension of nanocrystals**

The review of theoretical representations about a superficial tension of nanocrystals is given. The ways of its experimental definition are offered. At the heart of these ways dependence of physical properties of nanocrystals from its return size lays. Comparison of sizes of a superficial tension in firm and liquid phases is spent. The physical sense of a constant of Rusanov is defined.

УДК 621.386:004.021

Д.А.Карташов, Н.А.Медетов, Д.И.Смирнов, Р.С.Орлов

*Московский государственный институт электронной техники (технический университет), Зеленоград, Москва, Россия  
(e-mail: rmta@miee.ru)*

## Увеличение производительности компьютерных вычислений рентгеновских рефлектограмм

Статья посвящена одному из точных неразрушающих методов контроля слоев в многослойных тонкопленочных структурах (МС) с периодическими и непериодическими чередующимися слоями на кремниевых подложках – методу относительной двухволновой рентгеновской рефлектометрии. Рассмотрено влияние предварительного преобразования экспериментальных результатов относительной двухволновой рентгеновской рефлектометрии на точность определения параметров многослойных структур. Исследована возможность применения технологии CUDA для компьютерной обработки результатов. Предложена эффективная реализация вычислений по моделированию метода относительной двухволновой рентгеновской рефлектометрии на основе технологии CUDA. Показано, что групповой метод расчёта рефлектограмм на графическом процессоре уменьшает время вычислений ещё в несколько раз по сравнению с одиночным методом.

*Ключевые слова:* неразрушающий метод, контроль, рефлектометрия, многослойные структуры, технология CUDA, групповой метод.

Одним из точных неразрушающих методов контроля параметров слоев (толщина, плотность, шероховатость границы раздела) в многослойных тонкопленочных структурах (МС) с периодическими и непериодическими чередующимися слоями на кремниевых подложках является относительная двухволновая рентгеновская рефлектометрия [1].

Трудность применения метода относительной рентгеновской рефлектометрии связана с тем, что данный метод является косвенным, т.е. по экспериментальным данным нельзя непосредственно оценить параметры МС. Для эффективного использования методики требуется сложная интерпретация экспериментальных данных, когда для точного расчета сравнительно небольшого количества параметров достаточно «простых» исследуемых структур требуются большие вычислительные мощности и время.

Процедура определения параметров МС разделяется на два этапа: экспериментальная съемка угловой зависимости коэффициента отражения, а также численное определение параметров МС по выбранной для расчета математической модели МС.

Для корректного моделирования МС необходим предварительный анализ исследуемых образцов с целью определения степени четкости границ раздела, определения того, в каком состоянии, кристаллическом или аморфном, находятся слои, оценки величины шероховатости и т.д. Математическая модель должна учитывать как можно больше особенностей структуры (взаимодиффузию слоев, шероховатость, наличие оксида на поверхности образца или подложки, наличие слоев с переходными фазами). Чем точнее формируется модель, тем лучше результат расчета должен совпадать с экспериментальными данными. Однако это имеет и побочные эффекты: чем сложнее создаваемая модель, тем больше времени требуется для расчета структуры. Это обусловлено увеличением числа рассчитываемых параметров структуры.

В данной работе экспериментальные исследования осуществлялись на рентгеновском многоволновом рефлектометре «X-Ray MiniLab», разработанном в ООО «Институт рентгеновской оптики».

Как показано в [2], преимуществом данного прибора является возможность измерения интенсивностей исследуемого рентгеновского излучения на нескольких длинах волн одновременно за одно сканирование. Рефлектометрические измерения проводились по схеме  $\Theta - 2\Theta$ . В качестве источника используется трубка БСВ-21 с медным анодом и видимой проекцией фокусного пятна на аноде  $0,02 \times 8$  мм. Мощность рентгеновской трубки 280 Вт. Охлаждение источника излучения осуществляется системой замкнутого водяного охлаждения. В качестве детекторов использовались сцинтилляционные детекторы с люминофором NaI: Tl. При рефлектометрических исследованиях для определения параметров пленок использовался генетический алгоритм. Исследованные образцы были получены путем магнетронного распыления на кремниевые подложки. В таблице 1 приведены технологические параметры исследуемой структуры.

Т а б л и ц а 1

Параметры исследуемой структуры

Слой	Шероховатость по верхней границе слоя, Å	Толщина слоя, Å	Шероховатость по нижней границе слоя, Å
Pt	<10	35	<10

**Предварительная обработка экспериментальных результатов относительной двухволновой рентгеновской рефлектометрии.** Для численного определения параметров слоёв в МС необходимо выполнить минимизацию функции невязки теоретической и экспериментальной рефлектограммы по критерию среднеквадратического отклонения (СКО). При подгонке теоретической и экспериментальной кривой возникает трудность, связанная с тем, что если экспериментальная кривая периодическая, то в соответствии с выбранным критерием теоретическая кривая может проходить не через точки локальных максимумов и минимумов, а между ними. При этом периоды экспериментальных и теоретических кривых не будут совпадать, и, соответственно, параметры экспериментальной и расчётной МС будут сильно отличаться. Полученная таким образом расчётная структура будет соответствовать локальному минимуму целевой функции. Ситуация усложняется тем, что выйти из найденного локального экстремума не удаётся без применения специальных методов. Обычно это явление имеет место, если на экспериментальной кривой имеется несколько экстремумов. Применение специального предварительного преобразования экспериментальных данных, описанного в данной работе, позволяет избавиться от описанного выше эффекта. Преобразование состоит из трех этапов.

Первый этап преобразования заключается в разделении исходной экспериментальной рефлектограммы на две: прямой и обратной функции. Полученная при этом преобразованная рефлектограмма представляется в памяти компьютера как массив комплексных чисел, действительная часть каждого элемента которого будет соответствовать прямой функции ( $f(\text{angle}) = K_a(\text{angle})/K_b(\text{angle})$ ), а мнимая — обратной ( $1/f(\text{angle}) = K_b(\text{angle})/K_a(\text{angle})$ ).

Второй этап преобразования заключается в выборе определённых значений из массива, полученном в первом этапе. Таким образом, получается ещё один массив комплексных чисел. Приведем пошаговый алгоритм второго этапа преобразования:

- 1) вычислить интегрированный вид рефлектограммы (для прямой и обратной функции);
- 2) вычислить значение интеграла для прямой и обратной функции;
- 3) разбить вертикальные отрезки, ограничиваемые нулём и значением интегралов прямой и обратной функции на равные части. Количество частей определяется числом неизвестных параметров;
- 4) найти соответствующее  $Y_{1i}$  значение на оси  $X_{1i}$  для выбранной кривой;
- 5) определить значение  $X_{2i}$  для другой кривой по ранее заданному значению  $Y_{1i}$ ;
- 6) определить значение  $Y_{2i}$  для другой кривой по ранее заданному значению  $X_{1i}$ ;
- 7) вычислить значение квадратного корня из площади прямоугольника, построенного между точками  $(X_{1i}, Y_{1i})$  и  $(X_{2i}, Y_{2i})$ .

Третий этап преобразования заключается в получении целевой функции. По полученному массиву определяется целевая функция, равная сумме квадратов его элементов, как действительных, так и мнимых. Целевая функция будет уже действительным числом. Основное отличие полученной таким образом функции ошибки является то, что она не нормирована на единицу. Поэтому диапазон поиска равен квадратному корню отношения минимальной и максимальной ошибки во всём пространстве поиска. Такой подход позволяет учесть расстояние между экстремумами, так как

чем больше расстояние по горизонтальной оси между экстремумами, тем значение полученной суммы и, соответственно, целевая функция больше. Следовательно, целевая функция устроена таким образом, чтобы совмещать  $X$  и  $Y$  координаты экстремумов. Это обеспечивает более точное совпадение периодов расчётной и экспериментальной рефлектограмм.

На рисунке 1 представлены отношения коэффициентов отражения для экспериментальной и теоретических рефлектограмм (для длин волн  $\text{CuK}_\alpha$  и  $\text{CuK}_\beta$ ). Результатом, подтверждающим факт эффективности предварительной обработки экспериментальных результатов относительной двухволновой рентгеновской рефлектометрии на точность определения параметров МС, является более строгое совпадение экспериментальной и теоретической рефлектограммы, хотя необходимо признать, что различие между двумя вычисленными рефлектограммами не столь велико.

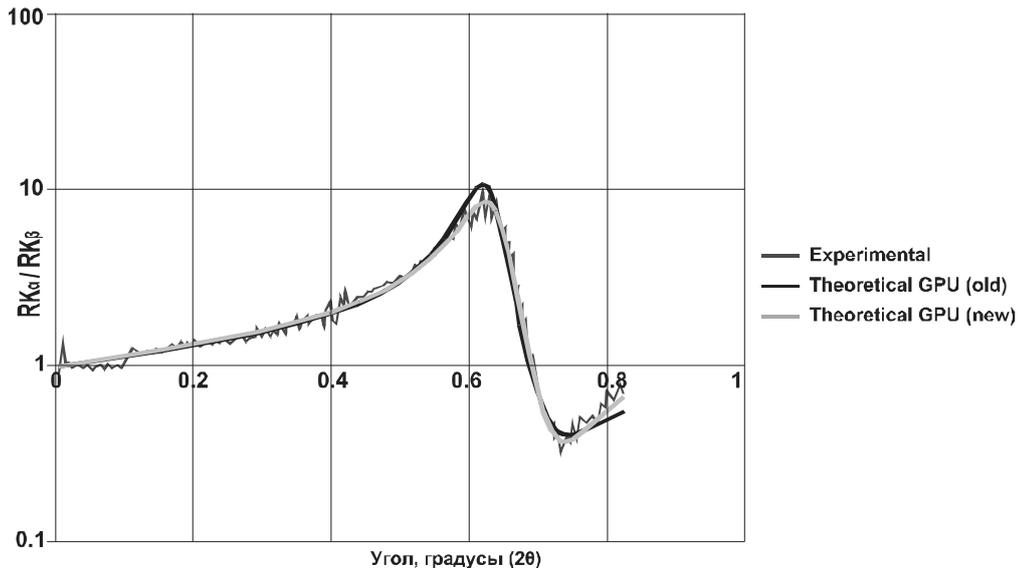


Рис. 1. Угловая зависимость отношения коэффициентов отражения экспериментальной и теоретических рефлектограмм, полученная при расчёте целевой функции без предварительного преобразования экспериментальных данных (old) и с таковым (new)

Таким образом, можно утверждать, что применение описанного нами предварительного преобразования экспериментальных результатов относительной двухволновой рентгеновской рефлектометрии помогает устранить ряд недостатков в численном определении параметров МС, в частности, позволяет более эффективно решить проблему уменьшения шумов в области больших углов, а также добиться более точного совмещения угловых координат максимумов и минимумов расчётных и экспериментальных рефлектограмм.

**Использование графических процессоров и технологии CUDA.** В настоящее время развитие параллельных вычислительных технологий достигло значительного прогресса, так или иначе связанного с трёхмерными играми. Уже в течение нескольких лет графические процессоры (GPU) используются для неграфических вычислений, выполняя на них сложные математические расчеты. Универсальные устройства с многоядерными процессорами для параллельных векторных вычислений, используемых в 3D-графике, достигают высокой пиковой производительности, которая центральным процессорам (CPU) не под силу. Это связано с тем, что видеокарты состоят из множества мультипроцессоров, которые управляют высокоскоростной памятью, что делает их использование эффективным как для графических, так и для неграфических вычислений.

Применение GPU позволяет значительно ускорить расчеты на обычных персональных компьютерах малой стоимости за счет использования общей памяти и значительного параллелизма [3]. Эффект распараллеливания вычислений и увеличения эффективности достигается за счет того, что на CPU обрабатываются данные, во-первых, последовательно, а во-вторых, не более чем в 8 потоках одновременно. Процессоров же на GPU значительно больше, за счет чего одновременно обрабатывается гораздо большее количество данных. Также производительность GPU и CPU отличается за счет количества набора операций (в CPU их больше, так как GPU предназначены для решения более узких задач). Современные видеоадаптеры содержат сотни математических исполнительных

блоков, и эта мощь может использоваться для значительного ускорения множества вычислительно интенсивных приложений.

Вместе с тем нынешнее поколение GPU обладает достаточно гибкой архитектурой, что вместе с высокоуровневыми языками программирования и программно-аппаратными архитектурами раскрывает эти возможности и делает их значительно более доступными. До недавнего времени эффективное использование вычислительных возможностей видеокарт для неграфических вычислений оставалось сложным из-за возможности управления GPU только через интерфейс прикладного программирования. Именно поэтому компания NVIDIA выпустила технологию программирования Compute Unified Device Architecture (CUDA). Это программно-аппаратная вычислительная архитектура NVIDIA, основанная на расширении языка СИ со своим компилятором и библиотеками для вычислений на GPU.

Технология CUDA обеспечивает быструю разработку и адаптацию программ для исполнения на GPU, а также даёт возможность организации доступа к набору инструкций GPU и управления его памятью при организации параллельных вычислений. Важно, что поддержка NVIDIA CUDA есть у всех чипов G8x, G9x, GT2xx и GF1xx, применяемых в видеокартах GeForce серий 8, 9, 200 и 400, которые очень широко распространены [3, 4].

Конечно, максимальная скорость вычислений на GPU достигается лишь в ряде удобных задач и имеет некоторые ограничения, но такие устройства уже начали довольно широко применять в сферах, для которых они изначально не предназначались. В последние годы исследования в данной области стали значительно интенсивнее [5–9].

Поскольку целью нашего исследования является использование GPU и технологии CUDA для увеличения эффективности вычислений по интерпретации результатов относительной двухволновой рентгеновской рефлектометрии МС на кремниевых подложках, более детальную информацию о технологии CUDA можно найти в [3], а также на сайте компании NVIDIA.

В работе проводились вычисления по интерпретации экспериментальных данных, полученных методом относительной двухволновой рентгеновской рефлектометрии, на базе GPU по технологии CUDA. В качестве сравнения был проведен расчет тех же экспериментальных данных с использованием CPU. Для проведения математических расчетов использовалась следующая модель видеокарты: NVidia GeForce 9600 GT. Число одновременно обрабатываемых потоков 128, максимальное количество потоков может составлять 512. Эта видеокарта обладает 64 процессорами с частотой 1625 МГц и 1024 Мб памяти частотой 1800 МГц. В качестве центрального процессора использовался Intel Core 2 Quad 9300 с четырьмя ядрами, частотой 2,5 GHz каждое, с кэшем первого уровня 64Кб на каждое ядро процессора и 6 Мб общего кэша второго уровня.

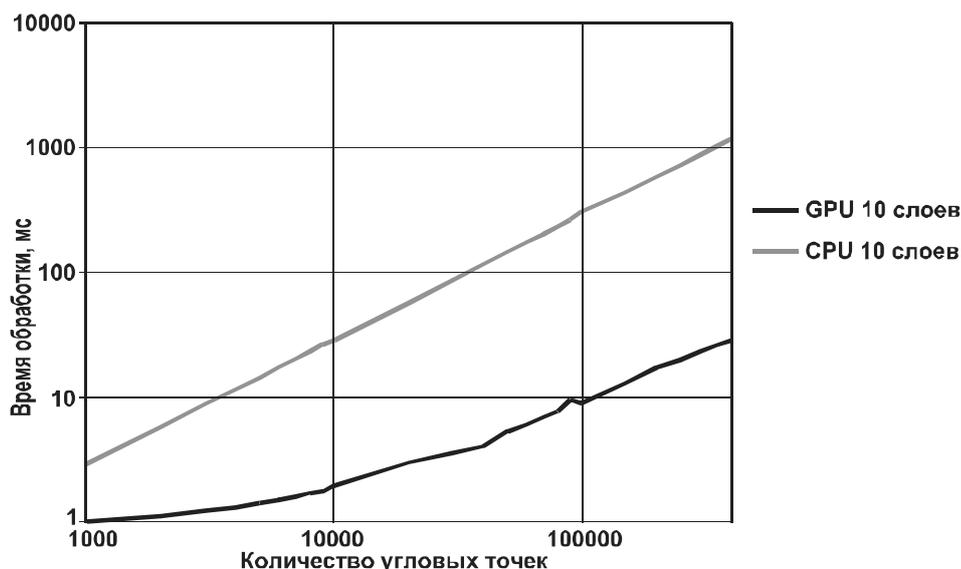


Рисунок 2. Время обработки входного массива данных (прямая задача) от количества угловых точек. GPU — NVidia GeForce 9600 GT; CPU — Intel Core 2 Quad 9300

На рисунке 2 представлены временные графики расчета по математической модели для МС, состоящей из 10 слоев. Из них видно, что максимальное увеличение производительности достигается

при количестве экспериментальных точек более 100 000 и равно 30. При количестве угловых точек, равном 1000, время обработки результатов на GPU составляет 1 мс, а на CPU — 3 мс, т.е. время вычислений сокращается в 3 раза.

С увеличением количества параметров в вычислительной модели время обсчета на CPU растет линейно, а на GPU нелинейно, что свидетельствует об увеличении эффективности использования графических процессоров для расчёта моделей с большим количеством параметров. Это свойство будет в дальнейшем использовано для увеличения производительности вычислений на GPU.

Из результатов, представленных на рисунке 3, видно, что зависимости целевых функций от числа итераций при расчётах на CPU и GPU немного отличаются на начальном участке, что связано с наличием случайной величины в алгоритме оптимизации. При количестве итераций, равном 1000, значения ошибок, получаемые на CPU и GPU для одного и того же образца, не отличаются, что свидетельствует о корректности вычислений на GPU.

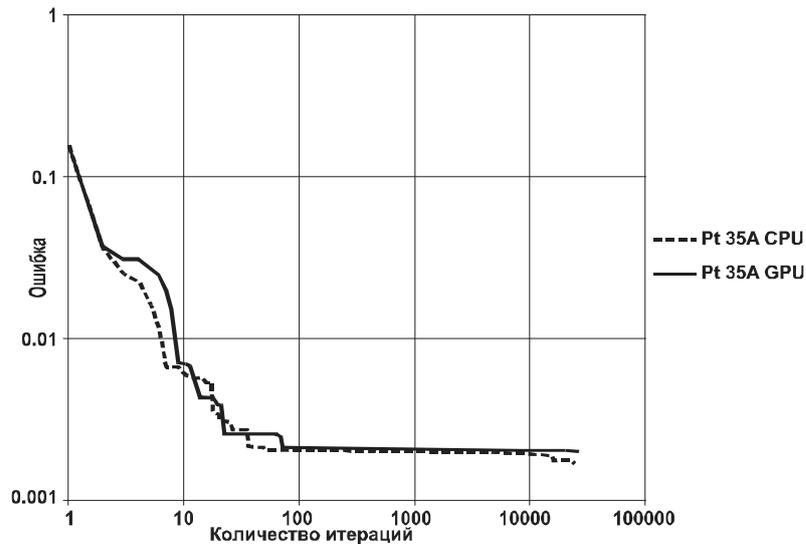


Рисунок 3. Зависимость целевой функции от количества итераций

Результаты, представленные на рисунке 4, также подтверждают тот факт, что теоретические рефлектограммы, полученные при вычислении на CPU и GPU, хорошо совпадают с экспериментальной рефлектограммой. Различие между двумя вычисленными рефлектограммами невелико.

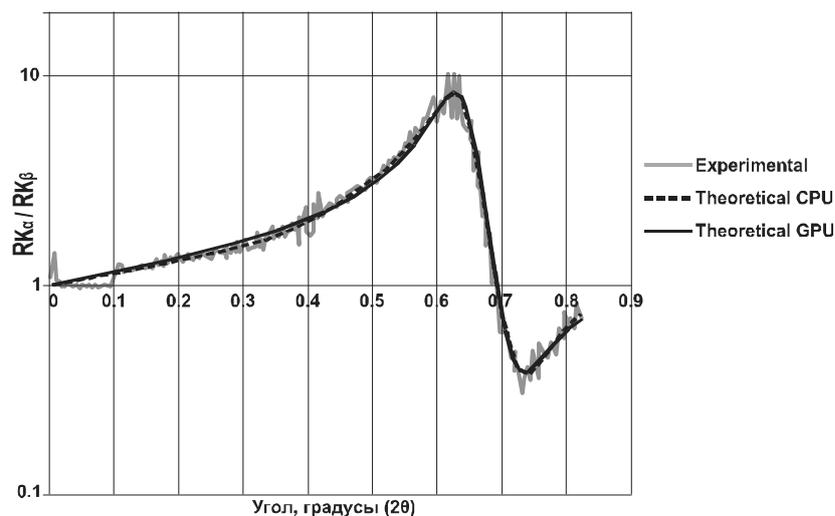


Рисунок 4. Рефлектограммы, полученные при расчёте на CPU — Intel Core 2 Quad 9300 и на GPU — NVidia GeForce 9600 GT

Полученные в результате расчётов сведения о параметрах слоёв приведены в таблице 3 и соответствуют действительности. В частности, толщина и плотность слоя платины близка к ожидаемой. Шероховатости границ раздела не превышают 10 Å.

Т а б л и ц а 3

**Параметры, получаемые при решении обратной задачи**

Толщина, Å	Шероховатость по верхней границе слоя, Å	Шероховатость по нижней границе слоя, Å	Плотность, г/см <sup>3</sup>
37,74	7,02	8,67	20,78

Данные, представленные в таблице 4, показывают, что решение обратной задачи с применением GPU 9600 GT (64 процессора, 1,6 ГГц) проходит в 4,7 раза быстрее, чем на CPU Q9300 (1 процессор, 2,5 ГГц), для слоя платины толщиной 35 Å. Количество особей в популяции генетического алгоритма составляет 256, количество итераций — 2560, что соответствует 640 тыс. процедурам решения прямой задачи.

Т а б л и ц а 4

**Время решения обратной задачи**

Толщина, Å	CPU Q9300 (2,5 ГГц), с	GPU 9600 GT, с	Прирост скорости вычислений, разы
35Å	2102	448	4,7

Применив свойство нелинейности времени расчёта от количества входных данных на GPU (рис. 2), оказалось возможным дополнительно ускорить вычислительный процесс на GPU, что отображено в таблице 5. Количество угловых точек составляет 330. Количество особей в популяции генетического алгоритма 1–1000. Количество итераций равно 2560, что соответствует 2,56 тыс. — 2,56 млн. процедурам решения прямой задачи.

Т а б л и ц а 5

**Зависимость времени решения обратной задачи от числа особей в генетическом алгоритме, рассчитываемых на видеокарте за один вызов функции**

Число особей в генетическом алгоритме	CPU Q9300 (2,5 ГГц), с	GPU 9600 GT, с	Прирост скорости вычислений, разы
1	9	27	0.333
2	17	28	0.6
3	26	29	0.89
5	43	30	1.43
10	85	31	2.74
25	210	38	5.52
100	847	77	11
256	2102	136	15.45
1000	8468	511	16.57

В программе обработки данных количество особей для генетического алгоритма составляет 256. Время вычислений на CPU — 2146 с, а при вычислении на GPU сокращается до 136 с.

Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы.

Предложенное предварительное преобразование экспериментальных результатов позволяет улучшить совпадение теоретической и экспериментальной рефлектограмм в процессе вычисления и, соответственно, повысить точность обработки экспериментальных данных.

В результате реализации алгоритма по технологии CUDA на графических процессорах был получен значительный прирост производительности вычислений данных по сравнению с аналогичной реализацией на центральном процессоре компьютера.

С увеличением количества параметров в вычислительной модели время обсчета на базе центрального процессора растет линейно, а на базе графических процессоров — нелинейно, что говорит о большей эффективности использования графических процессоров для обсчета моделей с большим количеством параметров.

Групповой метод расчёта рефлектограмм на графическом процессоре уменьшает время вычислений ещё в несколько раз по сравнению с одиночным методом расчёта рефлектограмм на графическом процессоре. В то же время при малом количестве особей в популяции генетического алгоритма и небольшом числе слоёв эффективность использования центрального процессора для этой задачи выше, но при реальных расчётах такие параметры используются редко.

Также нужно иметь в виду, что в настоящее время графические процессоры являются оптимальной по соотношению «цена — производительность» параллельной архитектурой с общей памятью [6]. При своей относительно невысокой стоимости по вычислительным мощностям они сравнимы с более дорогими небольшими кластерами, реализованными на центральных процессорах. Данный факт увеличивает перспективность использования технологии CUDA в решении задач по интерпретации результатов относительной двухволновой рентгеновской рефлектометрии наноструктур.

Таким образом, описанные в данной работе результаты демонстрируют увеличение точности обработки экспериментальных результатов и сокращение временных затрат на компьютерные вычисления при широкодоступных вычислительных мощностях, что, безусловно, увеличивает эффективность вычислений результатов относительной двухволновой рентгеновской рефлектометрии, а соответственно, значительно увеличивает перспективность применения данного метода для анализа многослойных структур.

Коллектив авторов выражает благодарность профессору Н.Н.Герасименко за идеи и плодотворное обсуждение материалов. Исследования выполнены при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы» (шифр заявки НК-419П/12, контракт № П2426).

## References

- 1 Wainfan N., Scott N.J., Parratt L.G. Density measurements of some thin copper films // *J. Appl. Phys.* — 1959. — Vol. 30. — No. 10. — P. 1504–1609.
- 2 Tur'yanskii A.G., Vinogradov A.V., and Pirshin I.V. A Two-Wave X-ray Reflectometer // *Instruments and experimental techniques.* — Vol. 42. — No. 1. — 1999. — P. 105–111.
- 3 NVIDIA CUDA Compute Unified Device Architecture. Programming Guide. [http://developer.download.nvidia.com/compute/cuda/2\\_0/NVIDIA\\_CUDA\\_Programming\\_Guide\\_2.0.pdf](http://developer.download.nvidia.com/compute/cuda/2_0/NVIDIA_CUDA_Programming_Guide_2.0.pdf)
- 4 Aliautdinov M.A., Troepolskaia G.V. Using of modern multicore microprocessors for mathematical physics neural network algorithms speed-up // *Neural computers: development and using.* — 2007. — No. 9. — P. 71–80.
- 5 Hagiwara K., Kanzaki J., Okamura N., Rainwater D., Stelzer T. Fast calculation of HELAS amplitudes using graphics processing unit (GPU) // *Eur. Phys. J.C.* — 2010. — Vol. 66. — P. 477–492.
- 6 Boyarchenkov A.S., Potashnikov S.I. Molecular dynamics using graphics processors and CUDA technology // *Numerical methods and programming.* — 2009. — Vol. 10. — P. 9–23.
- 7 Boyarchenkov A.S., Potashnikov S.I. Parallel molecular dynamics with Ewald summation and integration on GPU // *Numerical methods and programming.* — 2009. — Vol. 10. — P. 158–168.
- 8 Matveeva N.O., Gorbachenko V.I. The decision of systems of the linear algebraic equations on graphic processors with use of technology CUDA // *Izvestia Penzenskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta imeni V.G. Belinskogo.* — 2008. — № 8 (12). — P. 115–120.
- 9 Evstigneev N.M. Numerical integration of Poisson's equation using a graphics processing unit with CUDA-technology // *Numerical methods and programming.* — 2009. — Vol. 10. — P. 268–274.

Д.А.Карташов, Н.А.Медетов, Д.И.Смирнов, Р.С.Орлов

## **Рентгендік рефлектограммаларының компьютерлік есептеу өнімділігінің артуы**

Мақалада екі толқынды рентгендік рефлектометрдің тәжірибелік нәтижелерін көп қабыршақты құрылым параметрлерін анықтау дәлдігіне алдын ала түрлендіру әсері қарастырылды. Нәтижелерді компьютерлік өңдеу үшін CUDA технологиясын қолданудың эффективтілігі зерттелді. Сондай-ақ екі толқынды рентгендік рефлектометр әдісін үлгілеу бойынша есептеу жүргізудің эффективтілігін арттыру үшін CUDA технологиясын қолдану ұсынылды.

D.A.Kartashov, N.A.Medetov, D.I.Smirnov, R.S.Orlov

## **Increase in performance of computer calculations of x-ray reflectometry model**

A novel algorithm of experimental data set transformation is presented in respect of double-wave X-ray reflectometry. This algorithm is realized with computer unified device architecture (CUDA). An impact of concerned algorithm application on accuracy of multi-layer structures parameters and efficiency of respective parameters computation are studied. Effective way of multi-layer structure parameters calculations for double-wave X-ray reflectometry models with the help of CUDA based algorithms is declared.

А.Д.Тусупов

*Казахский национальный технический университет им. К.И.Сатпаева, Алматы (e-mail: tussupov@gmail.com)*

## **Схема поляризационного разнесения для полупроводниковых оптических усилителей на квантовых точках**

В статье показано, что исследования полупроводниковых оптических усилителей и наноразмерных гетероструктур оказывают огромное влияние на многие области техники и науки. Отмечено, что полупроводниковые оптические усилители на квантовых точках (QD-SOA) являются перспективными устройствами для оптических коммуникационных технологий. Эти усилители имеют один недостаток для коммерческого использования — они чувствительны к поляризации. В данной статье автор построил схему разнесения поляризации для избежания чувствительности QD-SOA к поляризации.

*Ключевые слова:* наноразмерные гетероструктуры, полупроводниковые усилители, квантовые точки, поляризация, чувствительность, оптические коммуникационные технологии.

Имеется одно технологическое отличие XXI в. от XX в.: электроны и кремний в XX в. рассматривались как основа для технического прогресса, а XXI в. ознаменовался веком фотонов и нанотехнологий. Качественный переход от промышленного производства к информационной технологии, от кремния к нанотехнологиям, от электрона к фотону ставит задачу исследования области, которая объединяет нанотехнологию и оптоэлектронику.

Свет и его квантовые частицы, фотоны, являются символом современности в области информационных и коммуникационных технологий. Передача потока информации в виде света по волоконно-оптическим линиям связи — на сегодняшний день самый современный и качественный способ. Высокая пропускная способность оптического волокна позволяет передавать информацию на высокой скорости, недостижимой для других систем связи.

При передаче информационного сигнала на большие расстояния в оптическом волокне сигнал затухает. Для усиления сигнала используются оптические усилители. Оптический усилитель — это устройство, которое усиливает оптический сигнал напрямую, без необходимости преобразования света в электрический сигнал. Существуют различные типы оптических усилителей, которые показывают высокий потенциал в качестве линейных усилителей:

- оптоволоконные усилители, легированные редкоземельными элементами, такими как: эрбий (Er), неодим (Nd), иттербий (Yb), тулий (Tm), празеодим (Pr);
- полупроводниковые оптические усилители (ППОУ): объемные ППОУ, ППОУ на квантовых ямах (ППОУ-КЯ), ППОУ на квантовых нитях (ППОУ-КН), ППОУ на квантовых точках (ППОУ-КТ);
- рамановский усилитель.

Полупроводниковые оптические усилители (ППОУ) являются недорогой альтернативой для усиления и обработки оптических сигналов.

Исследования полупроводниковых оптических усилителей и новые разработки, в особенности связанные с применением наноразмерных гетероструктур — квантовых ям и квантовых точек, обеспечили их применение во многих областях науки и техники. К преимуществам ППОУ относятся простота, дешевизна, гибкость, быстрота и надежность.

Гигабитные пассивные оптические сети (GPON) являются наиболее передовым и последним стандартом PON со скоростью передачи данных в 2,5 Гбит/с для прямого и обратного потока соответственно. Но эта архитектура сети имеет ограниченную физическую длину сети в 20 км, это связано с высокими бюджетными потерями. Такое ограничение доступа делает сеть труднодоступной для абонентов, расположенных очень далеко от АТС. Следовательно, требуются несколько АТС для обслуживания огромного количества абонентов. С другой стороны, использование оптических усилителей может расширить зону досягаемости GPON до 60 км, что является пределом логической длины по текущим протоколам.

Столь широкий интерес к использованию полупроводниковых оптических усилителей в первую очередь связан с их компактностью и эффективностью — по этим параметрам полупроводниковые

оптические усилители имеют огромные преимущества по сравнению со всеми другими типами оптических усилителей.

В течение последних нескольких лет наноструктурные полупроводники изучаются интенсивно. Уменьшение размеров электронной среды или ограничение электронов (или дырок) в активной области приводят к изменению их свойств и к изобретению новых видов ППОУ, таких как квантовые ямы, квантовые нити и квантовые точки.

Полупроводниковые оптические усилители с активной областью на квантовых точках (ППОУ-КТ) имеют локализацию носителей в нульмерном пространстве. Квантовые точки (КТ) реализуются как когерентно-напряженные, бездефектные островки при самоорганизованном эпитаксиальном выращивании гетероструктур несогласованных полупроводников [1]. В принципе у ППОУ-КТ временная характеристика может быть в 1000 раз быстрее, чем у ППОУ-КЯ. Это делает усилитель перспективным для использования в технологиях со скоростью 1 Тбит/с [1]. Среда усиления в КТ показывает уникальные свойства, такие как сверхбыстрое восстановление усиления в порядке ( $\sim 1$  пс) [2], значительно широкую спектральную ширину усиления ( $\sim 120$  нм) [3], высокий коэффициент усиления ( $> 25$  дБ) [4], низкий коэффициент шума ( $> 5$  дБ) [5], возможности при неохлажденной работе [6], высокий динамический диапазон для входных мощностей (ДДВМ) и высокую устойчивость для пульсирующего трафика [7].

ППОУ используются для усиления модулированных оптических сигналов. Если в область усиления ввести мощный оптический сигнал, то произойдет сильное истощение вынужденного излучения и насыщение коэффициента усиления. Снижение плотности носителей заряда ведет за собой уменьшение усиления активной области и изменения показателя преломления волновода. Если ввести в область усиления модулированный сигнал, то произойдут изменения плотности носителей заряда и динамического коэффициента усиления. Это означает, что коэффициент усиления будет реагировать сравнительно быстро на изменения мощности входного оптического сигнала. Динамический коэффициент усиления может исказить оптический сигнал, так как не может обеспечить приблизительно такое же усиление для всех битов сигнала, и сигнал искажается интерференционным эффектом. Чтобы избежать интерференционного эффекта, время восстановления коэффициента усиления должно быть намного быстрее периода сигнального бита.

Можно использовать ППОУ для одновременного усиления сигналов на разных частотах в системах телекоммуникации WDM, также возможно неискаженное усиление при слабо перекрестных помехах между сигналами на разных частотах (или длинах волн). Перекрестные помехи возникают из-за насыщенности коэффициента усиления и модуляции плотности носителей заряда. Перекрестные помехи из-за насыщенности коэффициента усиления возникают, когда один сигнал насыщает область усиления другого сигнала. Если усилитель работает в режиме ненасыщенного усиления, то вынужденные перекрестные помехи будут малы для насыщенного коэффициента усиления [5]. Перекрестные помехи из-за модуляции плотностей носителей заряда возникают при присутствии на плотности носителей заряда ППОУ двух оптических сигналов на разных частотах, где при наличии разных частот модулируется плотность зарядов. В свою очередь модулированная плотность зарядов, при присутствии другого оптического сигнала, генерирует новые оптические поля на других частотах, как на примере четырехволнового смешения. Новые оптические поля будут взаимодействовать с другими каналами и налаживаться на них в качестве источника шума.

Устройства ППОУ чувствительны к поляризации. Коэффициент усиления зависит от положения поляризации входного электрического поля, так как сечение волновода достаточно узкое и может поддерживать только одну поперечную моду с двумя возможными поляризациями: поперечно электрическую (ТЕ) и поперечно магнитную (ТМ) моду [3]. Кроме того, среда усиления может усиливать по-разному два состояния поляризации [6]. Также технически возможно достичь области усиления, не зависящего от поляризации.

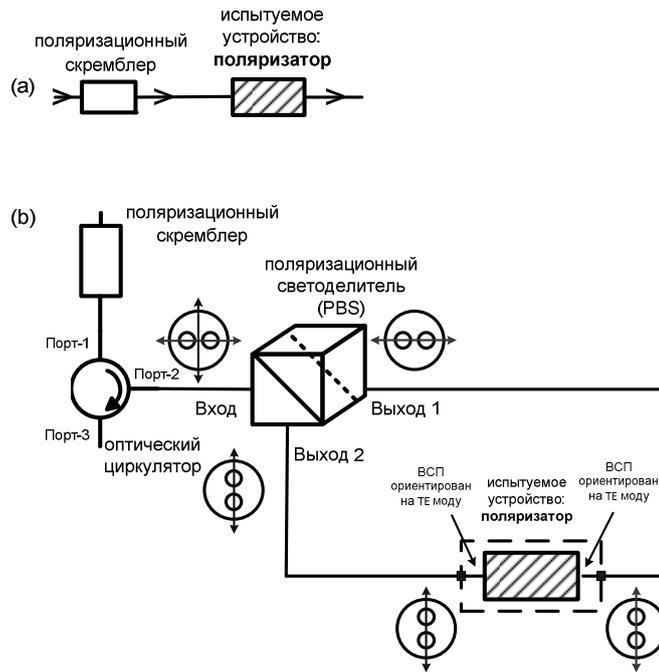


Рисунок 1. Экспериментальная установка прямого соединения, включающая в себя поляризационный скремблер и поляризатор — (a); схема поляризационного разнесения, которая состоит из оптического циркулятора, поляризационного светоделителя (PBS) и испытуемого устройства (поляризатор), которые соединены волокном, сохраняющим состояние поляризации (ВСП) — (b)

Существуют различные виды ППОУ, такие как объемные и ППОУ с кванторазмерными слоями (КРС): квантовые ямы (КЯ), квантовые нити (КН) и квантовые точки (КТ).

ППОУ с активной областью на квантовых ямах (ППОУ-КЯ) имеет локализацию носителей в потенциальной яме, где носители передвигаются только в двухмерном пространстве. Эффект квантовой локализации имеет место, когда толщина квантовых ям сопоставима с дебройлевской длиной волны электрона и носители могут иметь только дискретные энергетические значения. По сравнению с объемными ППОУ ППОУ-КЯ имеют более широкую спектральную ширину усиления, высокую выходную мощность насыщения и управляемую поляризационную чувствительность.

В экспериментальной работе [8] по расширению зоны досягаемости сети WDM/TDM GPON до 60 км с использованием полупроводниковых оптических усилителей на квантовых точках определен один недостаток — это чувствительность ППОУ-КТ к изменению состояния поляризации. ППОУ-КТ имеют поляризационную чувствительность около 10 дБ. Следовательно, требуется контроль над состоянием поляризации. В данной работе будем рассматривать одно из возможных решений проблем поляризации в ППОУ-КТ, с помощью схемы поляризационного разнесения, представленной на рисунке 1(b).

Схема поляризационного разнесения состоит из оптического циркулятора, поляризационного светоделителя (PBS, *polarization beam splitter*) и испытуемого устройства, которые соединены между собой волокном, сохраняющим состояние поляризации (ВСП) (рис. 1).

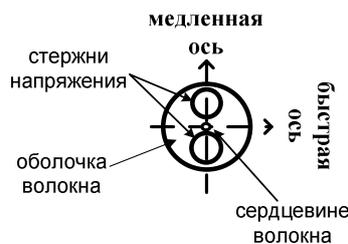


Рисунок 2. Поперечное сечение волокна, сохраняющего состояние поляризации (ВСП PANDA). Волокно имеет стержни напряжения на сердцевине, а также быструю и медленную ось

Волокно, сохраняющее состояние поляризации (ВСП), — это вид оптического волокна, где поляризация линейно-поляризованной световой волны сохраняется в процессе распространения. Волокно работает путем стимулирования двулучепреломления в пределах сердцевины волокна. Двулучепреломление создается в ВСП путем стимулирования постоянного напряжения. Двулучепреломление разрывает круговую симметрию, тем самым создавая две оси передач, известные как быстрые и медленные оси (рис. 2). В схеме поляризационного разнесения был использован тип ВСП PANDA.

Принцип работы схемы поляризационного разнесения (рис. 1 (b)): световая волна вводится в порт-1 оптического циркулятора и переправляется в направлении порта-2. Из порта-2 световая волна передается по ВСП по быстрым и медленным осям. В ВСП световая волна разделяется на две ортогональные поляризации. Горизонтально поляризованный свет (*красная ось*) передается через поляризационный светоделитель (PBS) и вводится в медленную ось ВСП. Вертикально поляризованный свет (*синяя ось*) отражается в поляризационном светоделителе и вводится в медленную ось ВСП. На двух концах испытуемого устройства ВСП ориентирован на поперечную электрическую моду. Поляризатор, устройство очень чувствительное к изменению в поляризации, используется как испытуемое устройство вместо ППОУ-КТ. Поляризованный свет проходит через испытуемое устройство и заново соединяется в поляризационном светоделителе. Затем свет выходит из порта-3 оптического циркулятора.

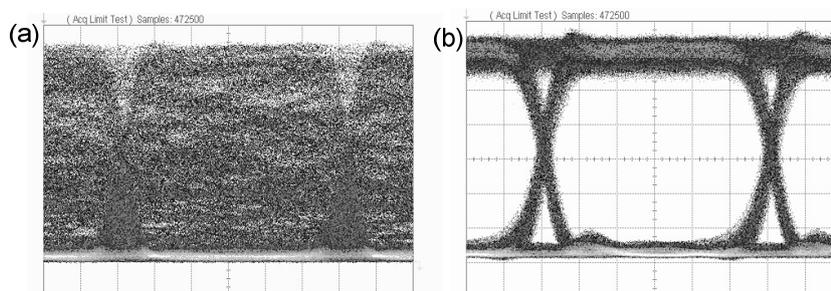


Рис. 3. При прямом соединении глазковая диаграмма показывает сильную поляризационную зависимость из-за передачи световой волны через поляризатор, со случайно измененными состояниями поляризации; изменение состояний поляризации производится поляризационным скремблером — (a); глазковая диаграмма сигнала при использовании схемы поляризационного разнесения, подавляющей поляризационную чувствительность — (b)

Результат использования схемы поляризационного разнесения показан на рисунке 3 (b). Глазковая диаграмма открыта и не изменяется со случайным изменением состояний поляризации. Поляризацию света изменяем, используя поляризационный скремблер и поляризатор, а для сравнения используем результаты при прямом соединении.

Экспериментальная установка прямого соединения состоит из поляризационного скремблера и поляризатора рис. 1 (a). Изменяя состояние поляризации поляризационным скремблером, глазковая диаграмма при прямом соединении показывает сильную поляризационную зависимость (рис. 3 (a)).

Использование схемы поляризационного разнесения подавляет поляризационную чувствительность ППОУ-КЯ в GPON с расширенной зоной досягаемости. Одно из преимуществ данной схемы — то, что она состоит только из пассивных элементов.

Таким образом, с помощью предложенной схемы поляризационного разнесения мы рассмотрели одно из возможных решений проблем поляризации в ППОУ-КТ.

## References

- 1 *Bhattacharya P., Bimberg D., Arakawa Y.* Special Issue on optoelectronic devices Bbased on quantum dots // IEEE — 2007. Sep. — Vol. 95. — No. 9. — P. 1718–1722.
- 2 *Vallaitis T., Koos C., Bonk R., Freude W., Laemmlin M., Meuer C., Bimberg D., Leuthold J.* Slow and fast dynamics of gain and phase in a quantum dot semiconductor optical amplifier // Opt. Express — 2008. Jan. — Vol. 16. — No. 1. — P. 170–178.
- 3 *Brenot R., Lelarge F., Legouezigou O., Pommereau F., Poingt F., Legouezigou L., Derouin E., Drisse O., Rousseau B., Martin F., Duan G.H.* Quantum Dots Semiconductor Optical Amplifier with a -3dB Bandwidth of up to 120 nm in Semi-Cooled Operation // The Proceedings of the Optical Fiber Communication Conference — San Diego, CA, USA, 2008. — Paper OTuC1.

- 4 *Akiyama T., Sugawara M., Arakawa Y.* Quantum-dot semiconductor optical amplifiers // IEEE — 2007. Sep. — Vol. 95. — No. 9. — P. 1757–1766.
- 5 *Bimberg D.* Quantum dot based nanophotonics and nanoelectronics // Electr. Letters. — 2008. — Vol. 44. — Issue 3. — P. 168.
- 6 *Wang H., Aw E.T., Xia M., Thompson M.G., Penty R.V., White I.H.* Temperature independent optical amplification in uncooled quantum dot optical amplifiers // OFC, OSA Technical Digest (CD) — San Diego, CA, USA, 2008. — Paper OTuC2.
- 7 *Bonk R., Meuer C., Vallaitis T., Sygletos S., Vorreau P., Ben-Ezra S., Tsadka S., Kovsh A.R., Krestnikov I.L., Laemmlin M., Bimberg D., Freude W., Leuthold J.* Single and multiple channel operation dynamics of linear quantum-dot semiconductor optical amplifier // ECOC'08. — Brüssel. — Sept. 2008. — Paper Th1.C2.
- 8 *Bonk R., Brenot R., Meuer C., Vallaitis T., Tussupov A., Rode J.C., Sygletos S., Vorreau P., Lelarge F., Duan G.H., Krimmel H.G., Pfeiffer Th., Bimberg D., Freude W., Leuthold J.* 1.3/ 1.5  $\mu\text{m}$  QD-SOAs for WDM/TDM GPON with Extended Reach and Large Upstream/Downstream Dynamic Range // Proc. Opt. Fiber Communication Conf. (OFC'09), San Diego, USA; OWQ1, accepted for publication.

А.Д.Тусіпов

### **Кванттық нүктелердегі жартылай оптикалық күшейткіштерге арналған поляризациялық таратушылардың сұлбасы**

Жартылай өткізгіштік оптикалық күшейткіштер саласындағы зерттеулер және наноөлшемді гетероқұрылымдармен жасалынған құралдар әр түрлі техника және ғылымдарға үлкен әсер етіп жатыр. Кванттық нүкте, жартылай өткізгіштік оптикалық күшейткіштер оптикалық коммуникация технологиясында қолдануына үлкен үміт беретін құралдар. Коммерциялық қолдануы үшін тек бір ғана кемшілігі бар. Олар поляризацияның өзгеруіне сезімді. Мақалада кванттық нүкте жартылай өткізгіштік оптикалық күшейткіштердің поляризациялық сезімдігін азайту үшін поляризация айырма үлгісі берілген.

A.D.Tusupov

### **The scheme of polarization allocation for semiconductor optical amplifiers with quantum dots**

The researches of semiconductor optical amplifiers and heterostructures of nanodimensions have been more influence to many areas of techniques and sciences. Quantum dot semiconductor optical amplifiers (QD-SOA) are promising devices for optical communication technology. For commercial using they have one disadvantage. They are polarization sensitive. In this paper author constructed a polarization diversity scheme to avoid polarization sensitivity of QD-SOAs.

УДК 548.736.5

А.Д.Маусымбаева, В.С.Портнов

*Карагандинский государственный технический университет*

### **Энтропийные модели в разведочной геофизике**

Рассмотрены вопросы энтропии и информации. Подчеркнуто, что информационные свойства присущи любым взаимодействиям. Исследованы вопросы применения энтропийного метода в геофизике. Вычислена энтропия элементарных возбуждений в минералах. Энтропийный метод применен для анализа геофизических данных магниторазведки, электроразведки и других. Обсуждено согласие моделей с экспериментальными данными.

*Ключевые слова:* энтропия, информация, взаимодействия, минералы, геофизические данные, магниторазведка, электроразведка, элементарные возбуждения.

#### *Введение*

Все геофизические методы опробования месторождений полезных ископаемых основаны на получении информации об аномалии силы тяжести — гравиразведка; о магнитных свойствах пород и руд — магниторазведка; об их электрических свойствах — электроразведка; о характере распространения упругих волн в геологической среде — сейсморазведка и т.д. Тем самым мы подчеркиваем значение информации как общей субстанции, присущей геофизическим методам исследования (и, конечно, не только им, но и всем процессам в природе).

Всякая (искусственная или естественная) система взаимодействующих объектов может рассматриваться как информационная система. Любая часть совокупности взаимодействующих объектов (в частности, и один из объектов) может изучаться с целью извлечения информации о другой части этой совокупности (в частности, о другом отдельном объекте), так как взаимодействие обеспечивает соответствие состояний, т.е. отражение, содержание информации. Объекты, образующие информационную систему, могут иметь совершенно произвольную и, в частности, геологическую природу.

Из этого, конечно, не следует, что теория информации призвана заменить или объять другие науки, изучающие специфические взаимодействия между объектами определенного класса. Но отсюда вытекает, что среди бесконечного множества свойств, которые присущи любой системе взаимодействующих объектов, неотъемлемым свойством является свойство объектов отражать друг друга, содержать информацию друг о друге. В некоторых явлениях информационные отношения не играют существенной роли или замаскированы. Тогда наука, изучающая эти явления, может достичь определенных успехов без привлечения теории информации; в других случаях информационный подход неизбежен. Никто всерьез не примет попытку изложить, например, классическую механику в терминах теории информации, но тот факт, что всякий механический объект содержит информацию о взаимодействующем с ним объекте, прекрасно иллюстрируется примером открытия Нептуна возмущениям движения Урана. Стоит обратить внимание на тот факт, что релятивистская механика уже по существу информационна. Например, в ней понятия одновременности и протяженности связываются со свойствами световых сигналов. Термодинамика — наука, казалось бы, весьма далекая от рассмотрения информационных аспектов энергетических превращений — не смогла обойтись без

введения понятия энтропии, которую уже Больцман, следуя своей блестящей интуиции, называл «мерой недостающей информации».

Эти примеры призваны подчеркнуть еще раз ту мысль, что информационные свойства присущи любым взаимодействиям.

### Энтропия и информация

Энтропия термодинамической системы  $S = \int \frac{dQ}{T}$  (где  $Q$  — полученная системой от среды теплота, а  $T$  — температура процесса) была введена в 1865 г. Рудольфом Клаузиусом. В 1872 г. Людвиг Больцман вводит статистическую энтропию  $S = k \ln W$  (где  $W$  — вероятность макросостояния, отождествляемая с числом микросостояний системы при условии их равновероятности, а  $k$  — коэффициент пропорциональности, зависящий от принятой размерности энтропии.). Дж.В. Гиббс для статистического обоснования термодинамики вводит в 1902 г. вероятностные представления [1]:

$$S = k \int \rho(p, q) \ln \rho(p, q) dp dq .$$

Здесь  $\rho(p, q)$  — плотность вероятности распределения обобщенных координат  $q$  и импульсов  $p$  в фазовом пространстве системы,  $k$  — размерный множитель. В 1948 г. Клод Шеннон [2] предложил формулу для оценки неопределенности кодовой информации в каналах связи, называемую энтропией Шеннона:

$S = -k \sum_{i=1}^N p_i \ln p_i$ , где  $p_i$  — вероятность встречаемости символа  $i$  в коде, содержащем  $N$

символов,  $k$  — размерный множитель. В 1953 г. появляется работа А.Я. Хинчина [3], где формула Шеннона аксиоматически применяется для описания неопределенности схем в теории вероятности. В работах Роберта Мак Артура в 1955 г. [4] аналог формулы Шеннона появился как мера биологического

разнообразия экологических сообществ:  $S = \sum_{i=1}^W \frac{n_i}{n} \ln \frac{n_i}{n}$ . Здесь  $n_i$  — численность  $i$ -й популяции в сообществе из  $W$  видов.

А.Н. Колмогоров с коллегами в 1956 г. [5] развили вероятностное определение энтропии  $S = \int f(x) \ln f(x) dx$  для приложения к теории информации ( $f(x)$  здесь функция распределения случайной величины  $x$ ). В 1958 г. А.Н. Колмогоров [6] ввел для динамических систем метрическую энтропию, или К-энтропию, которая пропорциональна скорости изменения статистической энтропии Больцмана. До настоящего момента продолжают появляться обобщения энтропийных формул. Так, в 2000 г. А.В. Коганов [7] обобщил статистическое определение комбинаторной энтропии — логарифм числа состояний системы — на понятие математической модели. А.П. Левич [8] ввел энтропию как меру структурированности сложных систем и т.д.

Понятие энтропии возникло в связи с необходимостью ввести численную характеристику неопределенности случайного объекта на некотором этапе его рассмотрения. Все, что мы можем сказать априори о поведении случайного объекта, — указать множество его состояний и распределение вероятностей по элементам этого множества. Обратим внимание на то, что различные распределения с различной неопределенностью характеризуют, какое из возможных состояний объекта должно реализоваться.

Желая сравнить между собой два (или более) распределения по их «размытости», неопределенности, мы должны ввести некоторую численную характеристику этого качества распределений. Если случайный объект допускает численное описание, т.е. его состояниям соответствуют некоторые количества, то в качестве числовых характеристик формы распределения могут служить различные средние: например, среднее значение, дисперсия, моменты высших порядков.

Однако эти характеристики теряют всякую наглядность и удобство применения, если распределения являются резко асимметричными, многовершинными и т.п. И, наконец, моменты вообще теряют смысл, если случайный объект допускает лишь качественное описание, т.е. различным его «состояниям» соответствуют различные качества. Вместе с тем разнообразие признаков и в случае качественного объекта допускает количественную оценку, поскольку мы и здесь можем говорить о большей или меньшей неопределенности исхода опыта.

Так мы приходим к необходимости количественного описания неопределенности заданного распределения вероятностей. Понятие «неопределенность» естественно связывается с формой распределения,

но не с множеством конкретных значений случайной величины. Поэтому первое требование к мере неопределенности состоит в том, что она должна быть функционалом, т.е. функцией от функций распределения вероятностей, и не зависеть от конкретных значений случайной величины. Кроме того, к мере неопределенности должен быть предъявлен еще целый ряд требований, таких как непрерывность относительно аргументов, наличие максимума и некоторые дополнительные требования. Важно подчеркнуть, что такой комплекс разумно выдвинутых требований к мере неопределенности допускает единственную форму функционала, который по ряду причин и назван энтропией случайного объекта.

В качестве меры неопределенности случайного объекта с конечным множеством возможных состояний  $A_1, A_2, \dots, A_n$ , соответствующих вероятностям  $p_1, p_2, \dots, p_n$ , разумно взять функционал

$$S(A) = S(p_1, p_2, \dots, p_n) = -\sum_{k=1}^n p_k \log p_k,$$

где логарифмы берутся при произвольном основании. Величину  $S(A)$  называют энтропией случайного объекта  $A$ . В последующем было показано, что при некоторых весьма общих требованиях к мере неопределенности вид функционала  $S(A)$  является единственно возможным (с точностью до постоянного множителя).

В основе всей теории информации лежит открытие, заключающееся в том, что информация допускает количественную оценку. Наиболее четко, вплоть до введения количественной меры информации, эта мысль, по-видимому, впервые была высказана Хартли в 1928 г. [8], а затем, уже на более высоком уровне, развита и обобщена Шэнноном, Винером, фон Нейманом, Фишером, Колмогоровым и другими.

Для развития теории информации в ее современном виде вообще не требуется определения понятия информации как таковой; необходимым и достаточным для построения теории является понятие количества информации. Поэтому употребление терминов «информация» и «количество информации» как синонимов не вызывает недоразумений в рамках самой теории. Но, имея в виду более широкое употребление этих терминов, необходимо рассматривать их как имеющие различное содержание.

Подробное обсуждение понятий энтропии и информации изложено в огромном количестве работ и не является предметом настоящей работы, поэтому мы отсылаем читателя к более специальным монографиям. Здесь же мы приведем краткую сводку концепции «энтропии-информации», предложенную недавно А.М. Хазеном [9]:

1) Физическая информация — это мера устранённой неопределённости состояния физической системы, т.е. характеристика, обратная энтропии физической системы. Её величина и изменения задают факт существования физических объектов и процессов.

2) Существует функция состояния любой физической системы — «энтропия-информация» — мера количества информации в пределах заданных признаков и условий для наиболее вероятного состояния системы из многих элементов. Энтропия-информация как функция состояния системы определяется в виде  $S = K \ln \Omega = K \ln \Psi$ , где  $K$  — адиабатический инвариант системы (минимальная дискретная единица изменения энтропии-информации в системе);  $\Omega$  — функция, описывающая число возможных состояний системы, образованной многими элементами;  $\Psi$  — функция, описывающая вероятности этих состояний системы ( $\Psi \leq 1$ ).

3) Энтропия-информация может суммироваться при разных входящих в её определение признаках и условиях, учитывая уравнения связи их между собой. Для любых входящих в определение энтропии признаков и условий существует нуль отсчёта энтропии-информации, который зависит от них. Локальный (соответствующий какой-либо иерархической ступени) нуль энтропии соответствует максимально возможной оставшейся энтропии для каждой из нижних ступеней иерархии энтропии данной системы. Энтропия-информация есть знакопостоянно-определённая переменная. Существование разных нулей отсчёта разрешает в конкретных задачах использовать её с отрицательным знаком.

4) Фундаментом всех физических процессов являются процессы синтеза информации (на основе цепочки: случайности — условия — запоминание) и комплексного роста энтропии-информации (имеющей иерархическую структуру). Синтез информации превращает энтропию как меру информации, которой недостаёт до полного описания системы, в параметры состояния физических систем (например, материальных объектов).

5) основополагающим принципом процессов физического мира является принцип максимума производства энтропии: «Формирование физических объектов и их взаимодействий происходит так, что это гарантирует возможный в данных условиях максимум их способности к превращениям». Количество энтропии-информации в природе растут самопроизвольно, поскольку все процессы в систе-

мах из многих элементов самопроизвольно происходят в сторону увеличения количества информации, необходимого для описания индивидуальных элементов системы при заданных для них признаках и условиях. Это главный созидательный принцип во Вселенной, который универсален как для неживой природы, так и для возникновения и эволюции жизни и разума.

6) Согласно принципу максимума производства энтропии синтез информации об адиабатическом инварианте в определении энтропии происходит так, что гарантирует существование устойчивого, по Ляпунову, потока (в котором возмущения устойчиво нарастают). По определению, устойчивость этого потока означает, что его можно описать как последовательность стационарных состояний. В каждом из них локально действует принцип минимума производства энтропии Пригожина или другие условия самоорганизации. Это возможно потому, что условный экстремум энтропии-информации связан с седловой точкой её функции: максимум производства энтропии-информации для одной группы условий совместим с минимумом самой энтропии-информации для другой. В одной плоскости выполняется условие Ляпунова для динамических равновесий — обеспечивается минимум энтропии, соответствующий адиабатическому инварианту, и максимум производства энтропии. Но в перпендикулярной плоскости, которая проходит через седловую точку, выполняется условие Пригожина для статических равновесий — обеспечивается максимум энтропии и минимум производства энтропии.

7) Энтропия-информация есть функция комплексного переменного. Её действительная составляющая — «семантическая информация» — отображает роль энергетических экстремумов в синтезе информации о физических процессах. Запоминание при синтезе информации определяется критериями устойчивости в комплексной плоскости.

8) В природе доминирует стремление к состояниям динамических или статических равновесий. Они не превращаются в «тупики равновесия» потому, что синтез информации на основе принципа максимума производства энтропии-информации гарантирует возможность их преодоления.

9) Существует иерархическая структура энтропии-информации для разных уровней организации физических систем и взаимодействий, а также уровней организации биологических и социальных систем. Каждый уровень организации систем возникает спонтанно вследствие проявления принципа максимума производства энтропии в отношении определённого количества элементов нижележащего по отношению к нему уровня организации. Эта самоорганизация элементов систем представляет собой синтез энтропии-информации.

10) При иерархическом синтезе информации энтропия внешне уменьшается за счёт того, что объект, возникающий в результате самоорганизации элементов системы, существует как иерархическое целое (объект для предыдущего уровня иерархии, он же — элемент для последующего). Но, в действительности, энтропия-информация объекта нового уровня иерархии организации равна сумме энтропии-информации всех составляющих его элементов нижележащих иерархических уровней.

11) По отношению к иерархическому ряду роста энтропии-информации хаос сформированных новых элементов становится источником нового роста энтропии-информации, дополнительного к тому, который участвовал в возникновении этих иерархически новых элементов и их признаков. В этом участвует подвод энергии к системе, который становится основой для дальнейшего роста энтропии-информации как хаоса этих новых элементов.

12) Высота ступеней иерархии энтропии-информации (количество информации внутри ступеней) экспоненциально падает. Это воспринимается человеком как кажущееся упорядочение (уменьшение энтропии) по мере иерархического усложнения систем.

#### *Энтропия элементарных возбуждений в геофизике*

Здесь мы модифицируем термодинамический подход к геофизическим методам разведки, предложенным В.С. Портновым и В.М. Юровым [10, 11], применительно к задачам нашего исследования. Дефекты (элементарные возбуждения) в минерале или поверхностном слое (дислокации, поры и т.д.) будем рассматривать как систему невзаимодействующих частиц, погружённую в термостат. Квантовые переходы, обусловленные взаимодействием дефектов с термостатом, будут диссипативными (с вероятностью  $P$ ) в отличие от взаимодействия с внешним полем (с вероятностью  $F$ ). Диссипативные процессы приводят к тому, что вторичное поле (отклик системы) всегда меньше первичного, вызывающего образование дефектов.

Поскольку подсистема дефектов обменивается с термостатом только энергией, то соответствующий им ансамбль частиц будет каноническим. В этом случае выражение для статистической энтропии имеет вид:

$$S = -k \sum_i f_i \ln f_i, \quad (1)$$

где  $f_i$  — функция распределения;  $k$  — постоянная Больцмана.

Дифференцируя (1) по времени и преобразуя, получим:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k}{2} \sum_{i,j} (lhf_i - \ln f_j)(P_{ij}f_i - P_{ji}f_j), \quad (2)$$

где  $P_{ij}$  — вероятность перехода из начального  $i$  (с энергией  $E_i$ ) в возбужденное состояние  $j$  (с энергией  $E_j$ ).

Решение уравнения (2) имеет вид:

$$P = \frac{2\Delta S}{k\tau} \exp\left\{-\frac{E_m - G^0/N}{kT}\right\}, \quad (3)$$

где  $\Delta S$  — изменение энтропии в диссипативном процессе;  $E_m$  — среднее значение энергии основного состояния дефектов;  $\tau$  — время релаксации.

Большинство диссипативных процессов в природе описывается уравнением Аррениуса:

$$P = \nu \exp(-E_a / kT) \quad (4)$$

где  $E_a$  — энергия активации,  $\nu$  — частотный фактор.

Сравнивая это выражение с (3) находим:

$$\Delta S = \frac{\nu k \tau}{2} \exp\left(-\frac{E_m + E_a - G^0 / N}{kT}\right). \quad (5)$$

Частотный фактор в большинстве практически важных случаев  $\nu = 1/\tau$  и выражение (5) перепишутся в виде:

$$\frac{2\Delta S}{k} = \exp\left\{-\frac{E_m + E_a - G^0 / N}{kT}\right\}. \quad (6)$$

#### *Энтропийные методы в магниторазведке*

Магнитный метод разведочной геофизики основан на изучении особенностей распределения геомагнитного поля в пространстве. Породы, слагающие верхнюю часть земной коры и имеющие различные магнитные свойства, являются источниками магнитных аномалий.

Наложение внешнего магнитного поля на систему магнитных диполей, погруженную в термостат, приводит к изменению ее энтропии [12]:

$$\Delta S = \frac{N\mu_B(\Delta H)^2}{2kT^2}, \quad (7)$$

где  $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-27}$  Дж Тл<sup>-1</sup> — магнетон Бора;  $H$  — напряженность внешнего магнитного поля;  $N$  — число магнитных диполей.

После несложных преобразований, с учетом (6), мы получим:

$$\Delta H = \frac{2}{\mu_B} \sqrt{kTG^0}. \quad (8)$$

Если считать, что искомый полезный компонент связан только с одним магнитным диполем, то его концентрацию  $c_n$  можно найти из соотношения  $N = N_A \cdot c_n / 100\%$ , где  $N_A$  — число Авогадро.

Таким образом, концентрация полезного компонента выразится через магнитную аномалию следующим образом:

$$c_n = \frac{2N_A}{\mu_B} \cdot \sqrt{kTG^0} \cdot \frac{1}{\Delta H} \cdot 100\%. \quad (9)$$

Вернемся теперь к выражению (6) и, пренебрегая малыми членами после разложения экспоненты, получим:

$$\frac{2\Delta S}{k} = \alpha \frac{G^0}{NkT} \text{ или} \quad (10)$$

$$\Delta S = \alpha \frac{G^0}{2NT},$$

где  $\alpha = \exp [-(E_m + E_a)/kT] \sim 1$ .

Выше мы говорили, что изменение энтропии объекта обратно пропорционально количеству  $\Delta I$  информации о нем, т.е.:

$$\Delta S = \frac{k \ln 2}{\Delta I}, \quad (11)$$

где  $k \ln 2$  — энергетический эквивалент информации.

С другой стороны, информацию о магнитных свойствах объекта несет его магнитная восприимчивость  $\chi$ , т.е.:

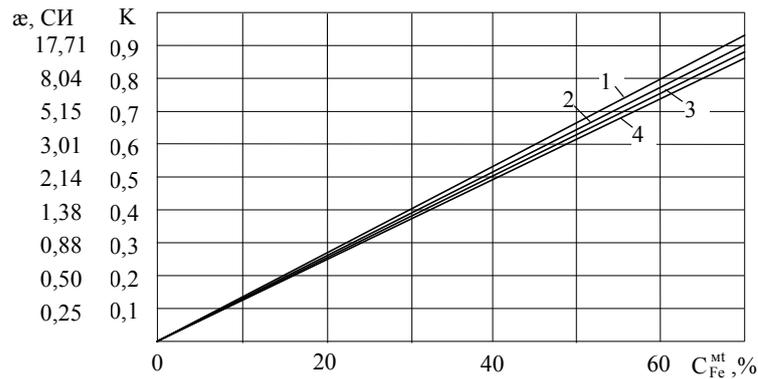
$$\Delta I = \chi. \quad (12)$$

С учетом (10) и (11) для магнитной восприимчивости имеем:

$$\chi = \beta \frac{kT}{G^0} c_n. \quad (13)$$

Уравнение (13) совпадает с уравнением, полученным в работе [12], с использованием подхода, основанного на функции отклика системы магнитных диполей.

Из уравнения (13) следует линейная зависимость магнитной восприимчивости от концентрации магнитного минерала (рис.).



1 — Кентобинское, 2 — Сарбайское, 3 — Куржункульское, 4 — Соколовское месторождения

Рисунок. Зависимость магнитной восприимчивости и коэффициента отображения от содержания магнетитового железа

### Энтропийные методы в электроразведке

Физическая основа методов электроразведки — зависимость электромагнитного поля от электрических свойств той среды, в которой это поле существует. Таким образом, электромагнитное поле является носителем информации о характере геоэлектрического, а следовательно, и геологического разрезов. В связи с этим любой электроразведочный метод и всю электроразведку в целом можно рассматривать как систему, предназначенную для сбора информации о характере геологического разреза.

При наложении внешнего электромагнитного поля на систему диполей, связанную с полезной компонентой горной руды или минералов, изменение энтропии равно:

$$\Delta S = \frac{Ne(\Delta E)^2}{2kT^2}, \quad (14)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $E$  — напряженность внешнего электрического поля,  $N$  — число электрических диполей.

Информацию об электрических свойствах объекта несет его проводимость  $\sigma$  или удельное сопротивление  $\rho = 1/\sigma$ . Как и выше, имеем:

$$\Delta I = \sigma. \quad (15)$$

Тогда

$$\sigma = \alpha \frac{kT}{G^0} c_n. \quad (16)$$

Подобным образом могут быть рассмотрены и другие методы разведочной геофизики.

#### *Термодинамика процесса измерения*

Для термодинамического рассмотрения процесса измерения представляется целесообразным выделить три стороны проблемы [13]:

- связано ли получение информации с уменьшением статистической энтропии системы (с негэнтропийным эффектом), и какова эта связь;
- каково компенсирующее этот негэнтропийный эффект увеличения энтропии в системе за счет диссипации энергии (и какова диссипация энергии, если негэнтропийный эффект отсутствует);
- за счет чего удастся после измерения обеспечить дополнительный негэнтропийный эффект в другой подсистеме посредством управляющего воздействия.

В зависимости от ответа на третий и связанный с ним первый вопросы различают два вида измерения: активное и пассивное. Основным признаком классификации является, соответственно, возможность (или невозможность) непосредственного использования результата измерения в качестве управляющего воздействия. Возможность непосредственного использования результата измерения для управления в активном измерении обеспечивается тем, что и сам результат измерения, и измеряемый параметр представлены активно: в виде скалярной физической величины; для пассивного измерения такие ограничения не требуются. Кроме того, следствием данной классификации является то, что активное измерение непременно связано с негэнтропийным эффектом, а пассивное — нет.

Под измерением обычно понимается любой процесс однозначного преобразования измеряемой физической величины в некоторую другую физическую величину, называемую регистрирующим параметром.

В связи с изложенной только что классификацией измерений и это определение нуждается в уточнении. Так как активное измерение непременно предшествует управлению, представим его как термодинамический процесс перехода системы из одного равновесного состояния в другое. Будем предполагать, что:

- 1) измеряемая физическая величина является внутренним параметром (обобщенной координатой или обобщенной силой) исследуемой системы (ИС);
- 2) в качестве регистрирующего параметра выбрана скалярная физическая величина, которая характеризует состояние измерительного прибора (ИП) — является его обобщенной координатой и поэтому допускает ее использование в качестве управляющего параметра;
- 3) в процессе взаимодействия ИС с ИП (т.е. в процессе измерения) устанавливается новое стационарное значение регистрирующего параметра, однозначно связанное с измеряемой величиной.

Согласно сказанному для реализации активного измерения только тогда достаточно ограничиться одним этапом преобразования, т.е. одним актом элементарного информационного взаимодействия ИС с ИП, когда:

- а) измеряемая величина удовлетворяет условию 1) и притом является обобщенной силой;
- б) она может быть непосредственно преобразована в регистрирующий параметр, удовлетворяющий условиям 2), 3).

В общем случае это не так, и для измерения может использоваться длинная цепь последовательных преобразований. Представляется, однако, что для выяснения общих термодинамических закономерностей достаточно рассмотреть цепочку из пяти этапов (преобразований):

$$l \rightarrow \lambda \rightarrow q \rightarrow F \rightarrow y \rightarrow x.$$

здесь  $q$  — обобщенная координата,  $F$  — обобщенная сила, а  $x$  — регистрирующий параметр. Таким образом, конечная часть цепочки от  $q$  до  $x$  соответствует, согласно предыдущему, активному измерению.

Для термодинамического анализа активного измерения в общем случае следует несколько усложнить модель элементарного информационного взаимодействия, включив в нее согласующий элемент (с непосредственно измеряемым параметром  $y$ ).

Таким образом, на основании сказанного только что и модели элементарного информационного взаимодействия можно конкретизировать модель активного измерения следующим образом.

Всякое активное физическое измерение связано с взаимодействием двух систем — исследуемой и измерительного прибора — таким образом, что происходит обмен энергией между ИС и ИП,

вследствие чего изменяется значение параметра  $x$  регистрирующего устройства измерительного прибора. Диссипативные процессы, связанные с энергетическим обменом между ИС и ИП, являются единственной возможной причиной необратимости физического измерения.

Предполагается, что ИС и ИП помещены в термостат с температурой  $T$ . Тепловые флуктуации параметров  $F$ ,  $y$  и  $x$ ; являются единственной неустранимой причиной погрешности измерения. Измерение построено на том, что имеется однозначное соответствие между средними (по реализации флуктуации) значениями  $F$ ,  $y$ ,  $x$ , и по значению  $x$  судят об измеряемой величине  $F$ . Предполагается линейная связь между  $F$ ,  $y$ ,  $x$ .

Сказанное до сих пор относится к активному измерению. Видно, что для термодинамических характеристик активного измерения существенна только классическая (макроскопическая) часть измерительного прибора.

След  $\lambda$  представляет собой позиционный код измеряемой величины и явно присутствует при таких измерениях, когда предполагается наличие наблюдателя. Поэтому часто  $\lambda$  принимается в качестве окончательного результата измерения. Таким образом, начальная часть цепочки  $l \rightarrow \lambda$  схематически изображает пассивное измерение.

Для преобразования  $\lambda$  к  $F$  недостаточно использовать датчик типа описанного выше в преобразовании  $q \rightarrow F$  (например, потенциометрический датчик). Необходимо еще предварительно преобразовать отрезок длины (или времени) в обобщенную координату — скалярную физическую величину.

Ранее этап преобразования  $l \rightarrow \lambda$  реализовался человеком-оператором путем последовательного совмещения некоторого считывающего механизма с началом и концом отрезка (так называемый полуавтоматический съем данных). Мы рассматриваем лишь физические системы, поскольку описание действий человека как физической системы затруднительно. Кроме того, в современных автоматических системах реализуется автоматический съем данных, который, как правило, бывает связан с процессом обнаружения. Разность моментов обнаружения пробного зондирующего сигнала, отраженного от начала и конца отрезка, пропорциональна его длине.

Таким образом, пассивное измерение либо прямо сводится к процессу обнаружения (первые три примера пар  $l \rightarrow \lambda$ , приведенные выше), либо требует применения этапа обнаружения для считывания пассивного результата измерения. Поэтому в качестве модели пассивного измерения принимается в дальнейшем процесс обнаружения.

Опишем кратко термодинамическую модель процесса обнаружения. Всюду в дальнейшем будем исследовать согласованный приемник, когда его постоянная времени  $\tau$  совпадает с длительностью  $\tau$  сигнала. В согласованном приемнике  $\Delta\nu = 1/\tau$  — эффективная полоса пропускания и одновременно эффективная ширина спектра сигнала. Такой приемник представляет собой колебательную систему с одной степенью свободы, т.е. подобен осциллятору.

Будем всюду предполагать, что этот приемник помещен в термостат с температурой  $T$ . Тогда его средняя энергия в равновесии равна  $T$ . При появлении на его входе сигнала энергия последнего поглощается приемником и затем диссипируется в термостате. Однако до того как рассеяться, сигнал наводит в приемнике ток и эдс, которые вызывают срабатывание некоторой схемы, выдающей стандартный выходной сигнал, означающий, что обнаружение на данном отрезке времени длительности  $\tau$  произошло.

Среднеквадратическое значение флуктуации энергии классического осциллятора равно его средней энергии  $T$ . Поэтому приемник нельзя рассчитывать на прием сколь угодно малого сигнала, так как он тогда будет непрерывно срабатывать от флуктуации, т.е. от теплового шума. Для уменьшения этих ложных срабатываний (ложных тревог) устанавливается некоторый порог, превышающий (как правило, в несколько раз) значение среднеквадратической флуктуации энергии (а значит, и среднее значение энергии)  $T$ . Чем выше порог, тем меньше вероятность ложных тревог  $\omega_-$  (или ошибки 1-го рода), но и тем выше требования к энергии сигнала, так как обнаружение состоится при превышении порогового уровня  $E_n$  энергией сигнала (на входе приемника)  $E_c$ .

Кроме того, за счет флуктуации энергии шума в смеси сигнала с шумом оказывается необходимым не просто превысить пороговое значение  $E_n$ , но и обеспечить запас энергии. Чем выше этот запас ( $E_0/E_n > 1$ ), тем ниже вероятность  $\omega_+$  необнаружения (ошибки второго рода).

Рост энтропии термостата при обнаружении  $\Delta S_T = E_c/T$ . Выяснение связей между диссипируемой энергией (т.е. энергией сигнала  $E_c$  на входе приемника) и информационными характеристиками процесса обнаружения является основной задачей анализа модели пассивного измерения. Требование к надежности обнаружения (величине, обратной вероятностям ошибок  $\omega_-$  или  $\omega_+$ ) оказывается воз-

можно связать с необходимым значением точности определения  $l$  и  $F$ . Само измерение  $F$  происходит на втором этапе и является активным измерением.

Обратим внимание на то, что следует отличать описанный только что процесс пассивного измерения от процесса фиксации (запоминания) результата активного измерения в пассивном виде. Этап пассивного измерения предшествует этапу активного измерения: управляющий сигнал непосредственно следует за измерительным (регистрирующим), а управляющее устройство находится в непосредственном контакте с измерительным.

Если же управляющее устройство удалено от измерительного во времени или в пространстве, то результат измерения требуется либо запомнить, либо передать по линии связи, либо ввести в машину для его обработки. Во всех этих случаях следует преобразовать регистрирующий параметр к виду, удобному для запоминания или счета или энергетически выгодному для передачи. Это означает переход из аналоговой в цифровую форму. Цифровая форма представления числа (позиционный код) по приведенной классификации является пассивной, так как не может быть непосредственно (без преобразования вновь в аналоговый сигнал) использована для управления.

Таким образом, активный сигнал является всегда аналоговым — скалярной физической величиной, а пассивный может быть в виде любого позиционного кода.

Определим относительную точность  $1/\sigma_x$  однократного измерения:

$$1/\sigma_x = x | \sqrt{\Delta x^2} = (l - l_0) | \sqrt{\Delta l^2} .$$

Эта величина имеет смысл либо как характеристика одной реализации измерения в области, либо при оценке постоянной величины. В последнем случае, говоря о точности величины  $l$ , обычно предполагают, что  $l_0 = l_{min} = 0$ . В первом же случае для характеристики всего процесса измерения в области определим среднюю относительную точность  $1/\sigma$  как отношение априорной среднеквадратической погрешности к апостериорной:

$$\frac{1}{\sigma} = \sqrt{\frac{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle}{\langle \Delta x^2 \rangle}} \equiv \sqrt{\frac{Dx}{\langle \Delta x^2 \rangle}} .$$

Часто вводят относительную погрешность  $\sqrt{\Delta \xi^2}$  через безразмерную переменную:

$$\xi = x / \delta x_m = (l - l_0) / \delta l_m , \quad \xi_{max} - \xi_{min} = \delta \xi = 1 ,$$

и тогда

$$1/\sigma^2 = D\xi / \langle \Delta \xi^2 \rangle \equiv D\xi / \sigma_0^2 .$$

Введем еще относительный (приведенный) разрешаемый интервал

$$\varepsilon = \Delta \xi_p = \frac{\Delta x_p}{\delta x_m} , \quad P\left(\frac{|x - x'|}{\delta x_m} \geq \frac{\varepsilon}{2}\right) = \omega \geq 0 .$$

Будем называть  $1/\varepsilon$  разрешающей способностью,  $1/\omega$  — надежностью  $1/\sigma$ ,  $1/\sigma_0$  — точностью измерения. Остается определить среднее количество информации  $I(x, x')$ , характеризующее процесс измерения. Имеем:

$$I(x, x') = H(x) - MH(x/x') ,$$

где  $H(x)$  — начальная энтропия, выражающая неопределенность априорного распределения  $P(x)$ ;  $H(x/x')$  — условная энтропия, характеризующая апостериорную неопределенность  $x$  при измеренном значении  $x'$  (т.с. неопределенность распределения  $P(x|x')$ ),  $MH(x/x')$  — усредненное по  $P(x')$  значение условной энтропии  $H(x/x')$ .

Учитывая, что максимальной энтропией на отрезке обладает равномерное распределение, всюду, если не оговорено противное, априорное распределение измеряемой величины будем полагать равномерным. Плотность распределения:

$$p(x) = const = 1/\delta x_m , \quad x \in X .$$

Заметим, что это ограничение несущественно для связи энергетических характеристик со средней точностью  $1/\sigma$ ; при неравномерном распределении изменится лишь связь между  $\sigma$  и  $\sigma_0$ .

Таким образом, при высокой точности  $1/\sigma$  измерения количество информации определяется ее логарифмом ( $\ln 1/\sigma$ ) достаточно точно (было взято отношение дисперсий таких разных распределений, как равномерного и нормального). Что же касается апостериорного распределения, то оно имеет характер

распределения Гаусса (также обладающего максимальной энтропией, но при заданной дисперсии). Плотность апостериорного распределения:

$$p\left(\frac{x}{x'}\right) = p(|x - x'|) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_0} \exp\left(-\frac{\Delta x^2}{2\sigma_0^2}\right),$$

$$-\infty \leq x - x' \leq \infty.$$

Здесь имеем:

$$Dx = \frac{1}{12} \delta x_m^2, \quad \sigma_0^2 = \frac{1}{12} \sigma^2.$$

Если при  $\sigma_0 \ll 1$  (точные измерения) пренебречь отличием  $p(x')$  от  $p(x)$ , то получим:

$$I(x, x') = \frac{1}{2} \ln \frac{1}{\sigma^2} + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{6}{\pi e}\right) = \frac{1}{2} \ln \frac{1}{\sigma^2} - 0,17 \approx \ln \frac{1}{\sigma}, \quad \sigma^2 \ll 1.$$

В рамках такой модели энтропийная эффективность  $\eta$  процесса измерения мала даже при оптимальной (предельно близкой к обратимой) его реализации:

$$\eta \leq \eta_{\max} = \frac{\Delta N}{\Delta S_T} = \frac{\sigma}{2} \ln \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{2} I e^{-I} \ll 1, \quad \sigma \ll 1.$$

При увеличении погрешности (уменьшении полезного эффекта) энтропийная эффективность растет, однако никогда не достигает значения 1, как это следовало бы из оценок Бриллюэна. Верхняя граница  $\eta < 1$  могла бы быть достигнута лишь при  $\sigma^2 \gg 1$ ,  $I \rightarrow 0$  — не говоря уже о бессмысленности измерения, увеличивающего (а не уменьшающего) априорную неопределенность измеряемой величины, даже формально значение  $\eta = 1$  является недостижимым.

Подчеркнем вновь, что энтропийная эффективность  $\eta$  тем ниже, чем выше полезный неэнтропийный эффект, который в случае измерения в точности равен количеству полученной информации. Поэтому  $\eta$  можно в данном случае назвать информационным КПД процесса измерения.

В отличие от информационного механический КПД

$$\eta_{\text{мех max}} = \frac{U}{U + Q_{z \min}} \approx 1 - 2\sqrt{\frac{T}{2U}}, \quad U \gg T,$$

И тем меньше он отличается от 1, чем больше полезный эффект (переданная энергия  $U$ ).

Для процесса измерения предельные оценки энергетической цены точности  $e_\sigma$  и единицы количества информации  $e_I$  равны:

$$e_\sigma = \frac{Q_{z \min}}{(1/\sigma)} = 2T,$$

т.е. при оптимальном замедлении процесса цена точности постоянная.

Однако при необратимой реализации процесса энергетическая цена точности

$$e_\sigma^{(H)} = \frac{Q_{z \min}}{1/\sigma} = T/2\sigma$$

растет пропорционально точности.

Из предыдущих формул имеем:

$$e_I = \frac{Q_{z \min}}{I} = \frac{2T}{\sigma \ln(1/\sigma)} = 2T \frac{e^I}{I}, \quad \sigma^2 \ll 1,$$

$$e_I^{(H)} = \frac{T}{\sigma^2 \ln\left(\frac{1}{\sigma^2} + 1\right)} \begin{cases} \frac{T}{2I} e^{2I}, & \sigma^2 \ll 1, \\ T, & \sigma \gg 1, \end{cases}$$

т.е. для  $\sigma^2 < 1$  не только при необратимой, но и при оптимальной реализации процесса цена единицы количества информации  $I$  растет экспоненциально (относительно  $I$ ).

Остановимся на причинах того, что термодинамические ограничения не сказываются практически на совершенствовании физических экспериментов.

В физических экспериментах стремятся, как правило, добиться повышения чувствительности, т.е. снижения абсолютной среднеквадратической погрешности  $\sqrt{\Delta I^2}$  и, соответственно, уменьшения разрешаемого интервала  $\Delta I_p$ . Пределы уменьшения  $\sqrt{\Delta I^2}$  и  $\Delta I_p$ , конечно, ограничиваются энергией  $T$ , но энергетическая цена измерения определяется относительной точностью  $1/\sigma$ . А относительную точность эксперимента, как правило, искусственно уменьшают, прибегая к использованию эталонов, т.е. различного рода компенсационных схем. Сказанное относится к большинству — даже наиболее тонких и точных — экспериментов, начиная с классических опытов Майкельсона и кончая современными экспериментами по использованию эффекта Мёссбауэра и других.

Во всех подобных экспериментах, несмотря на высокую чувствительность, относительная точность  $1/\sigma$  не превышала  $10^4$ . При этом, даже согласно худшей оценке, при  $T/k = 300$  К в одном акте измерения необходимо рассеивать лишь  $10^{-7}$  эрг. Если, однако, в обычных экспериментах высокая относительная точность и не очень нужна, то фундаментальные физические постоянные необходимо знать с высокой точностью. Тем не менее все фундаментальные постоянные определены с относительной точностью, не превышающей  $10^6$ – $10^7$ . Один акт измерения с такой точностью требует рассеять  $\sim 1$  эрг, что также меньше реальных технических ограничений.

Термодинамические ограничения приобретают не только принципиальное, но и практическое значение в современных системах управления, т.е. в системах сбора, хранения, передачи и обработки информации. Во-первых, передача информации на большие расстояния и ее получение в радиолокационных системах обнаружения связаны с большими потерями энергии на затухание сигналов. Во-вторых, эти системы характеризуются передачей и обработкой больших массивов информации с высоким быстродействием. В-третьих, современные вычислительные машины оперируют с многозначными числами весьма высокой точности.

Непосредственным следствием полученных результатов для активного измерения является высокая энергетическая цена точности скалярного (амплитудного) представления чисел. С другой стороны, такой способ нужен лишь при формировании управляющего воздействия в системе. Поэтому в современных системах передачи, хранения и обработки информации используются различные позиционные (векторные) способы представления чисел, а также методы избыточного кодирования, дополнительно снижающие энергетическую цену информации.

#### Заключение

Энтропийные модели, появившиеся в начале 70-х годов прошлого столетия, первоначально не вызвали большого энтузиазма среди исследователей, однако бурный всплеск синергетического мышления привел к значительному пониманию значения энтропийных методов при исследовании сложных систем.

#### References

- 1 *Gibbs D.V.* Thermodynamics. The statistical mechanics: The selected works. — М.: Science, 1982. — 584 p.
- 2 *Shannon K.* Works under the theory of the information and cybernetics. — М.: 1963. — 829 p.
- 3 *Hinchin A.Y.* Concept of entropy of probability theory // UMN. — 1953. — Vol. 8. — Release 3. — P. 3–20.
- 4 *Mildton D.* The statistical theory of detection of the signals. In the collection: Reception of signals in the presence of noise. In the collection. — М.: 1960. — P. 25–567.
- 5 *Kolmogorov A.N.* The theory transfer of information // News AS The USSR, 1957. — P. 66–99.
- 6 *Kolmogorov A.N.* Three ways to definition of concept of quantity of the information // Problems of information transfer. — 1965. — Release 1. — T. 1. — P. 334.
- 7 *Kagan B.M.* Electronic computers and systems. — М., 1991. — 340 p.
- 8 *Hartly R.* Transfer of information // Theory of the information and its appendices. — М.: Physmath general pub., 1959.
- 9 *S. Hazen A.M.* Introduction of the measure of the information in axiomatic base of mechanics. — М., 1998 — 312 p.
- 10 *Portnov V.S., Urov V.M.* Connection of a magnetic susceptibility magnetic ores with thermodynamic parameters and the iron maintenance // Mountain magazine. — Ekaterinburg, 2004. — №. 6. — P. 122–126.
- 11 *Urov V.M., Eshanov A.N., Portnov V.S.* Mathematic models of electro conductor of firm materials // Information III international conference «Mathematical modeling and information technology in science and education». — Almaty, 2005. — Vol. 1. — P. 234–237.
- 12 *Kittel C.* Statistical thermodynamics. — М.: Science, 1977. — 336 p.
- 13 *Poplavskiy R.P.* Thermodynamic of information process. — М.: Science, 1981. — 255 p.

Ә.Д.Маусымбаева, В.С.Портнов

### **Барлау геофизикасының энтропийлі модельдері**

Мақалада энтропия мен ақпарат сұрақтары қарастырылған. Ақпараттық қасиеттер әр түрлі әрекеттесулерге тән екені көрсетілген. Энтропия әдістері геофизикада қолданылыс тапқан. Минералдың қарапайым қоздыру энтропиясы есептелген. Магнитті барлау, электр барлау және т.б. барлаулардың геофизикалық мәліметтерін талдау үшін энтропия әдісі қолданылған. Тәжірибелі мағлұматтардың модельдермен келісімі талқыланды.

A.D.Mausymbaeva, V.S.Portnov

### **Entropy models in prospecting geophysics**

Entropy and information questions are considered. It is underlined that information properties are inherent in any interactions. The problems of entropy methods in geophysics are considered. Entropy of elementary excitations in minerals is calculated. The entropy method is applied to the analysis of the geophysical data magnetic prospecting, electro investigations and others. The consent of models with experimental data is discussed.

В.М.Юров, С.А.Гученко, Н.Х.Ибраев

*Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (e-mail: exciton@list.ru)*

## **Влияние технологических параметров на свойства ионно-плазменных композиционных покрытий**

В статье показано, что измельчение зерновой структуры материала покрытия с увеличением температуры подложки сопровождается ростом твердости до некоторого критического среднего размера нанозерна. Отмечено, что в большинстве случаев, с увеличением тока дуги испарителя, микротвердость уменьшается. Это связано с тем, что с увеличением тока дуги испарителя толщина покрытия возрастает довольно быстро, а это приводит, в свою очередь, к увеличению плотности дислокаций в формируемом покрытии. Экспериментально подтверждено, что образцы, полученные при давлении азота  $P = 0,081-0,81$  Па, имеют наиболее равномерно распределенную мелкую плотную структуру. Доказано, что при таких условиях наблюдается минимальное содержание капельной фазы, пор, наплывов и наибольшие значения микротвердости.

*Ключевые слова:* микротвердость, нанозерно, капельная фаза, ток дуги, испаритель, толщина покрытия, дислокация, наплывы.

### *Введение*

Непосредственное влияние на структуру и физические свойства покрытий, полученных методом ионно-плазменного осаждения, оказывают следующие параметры [1–6]:

- давление реакционного газа в рабочей камере;
- потенциал основы;
- ток разряда дуги;
- свойства материала катода;
- температура подложки.

Из проведенных нами исследований следует, что потенциал основы в пределах 20–400 В не влияет на основные физико-механические характеристики покрытия, оказывая влияние только на толщину покрытия. При опорных напряжениях до 20 и выше 400 В микротвердость незначительно снижается, поэтому оптимальное значение опорного напряжения находится в пределах 20–400 В. В наших экспериментах мы придерживались среднего значения опорного напряжения, равного 200 В.

### *Объекты и методика эксперимента*

В настоящей работе использовались композиционные катоды, полученные в ИСЭ СО РАН (г. Томск): (Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al), (Zn-Al), (Zn-Cu-Al), (Mn-Fe-Cu-Al), (Al-Fe).

С помощью этих катодов наносились покрытия на установке ННВ — 6.БИ1 на стальную подложку при различных технологических режимах. Количественный анализ элементного состава композиционных катодов проводился на электронном микроскопе JEOL JSM-5910 (Карагандинский индустриальный университет). Исследование микротвердости композиционных покрытий проводилось на микротвердомере ISOSCAN OD (Карагандинский государственный технический университет).

Для исследования поверхности покрытий в наномасштабе нами использовался атомно-силовой микроскоп NT-206 международной кафедры ядерной физики, новых материалов и технологий Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева.

Контроль качества покрытий производился на установке ПККП — 1К-методом анодно-поляризационного инициирования дефектов (АПИД). Метод АПИД является формой испытания, которое включает в себя нагружение, моделирующее механические нагрузки в покрытии в процессе эксплуатации и регистрации реакции покрытия на данное нагружение. В данном методе для возбуждения в покрытии механических напряжений использованы электрострикционные свойства существующей на поверхности покрытия окисной пленки. Вследствие эффекта электрострикции наложение на окисную пленку электрического поля приводит к возникновению в ней поля механических напряжений, которые передаются на покрытие. Для создания в окисной пленке электрического поля высо-

кой напряженности поверхность покрытия подвергают анодной поляризации в среде электролита, содержащего хорошо адсорбируемые агрессивные анионы.

Для количественной интегральной оценки качества покрытий используется интегральный параметр качества  $K$ , где  $Q$  и  $Q_1$  — количества электричества, прошедшие через электрическую ячейку при поляризации поверхности образца без покрытия, а с покрытием — в интервале потенциалов — от потенциала начала растворения материала подложка до потенциалов на  $10 \div 40$  % меньше потенциала начала растворения материала покрытия:

$$K = (Q - Q_1) / Q_0.$$

Обычно верхний предел выбирается из интервала  $3 \div 5$  В. Параметр  $K$  является безразмерным и нормированным. Высшее качество покрытия соответствует значению  $K = 1$ , низшее —  $K = 0$ .

Информативность параметра  $K$  обусловлена тем, что каждый вид дефектов дает вклад в величину  $Q_1$ . Вследствие этого  $K$ , может служить объективной количественной характеристикой общей дефектности износостойких покрытий. Расчет  $K$  можно производить по формуле

$$K = (N_0 - N_1) / N_0,$$

где  $N_0$  и  $N_1$  — показания счетчика при поляризации поверхности изделия без покрытия и с покрытием соответственно.

Нами использовалось осаждение многофазных покрытий в условиях ионного ассистирования. Перед нанесением покрытий в вакуумной камере производилась очистка подложек сначала тлеющим разрядом, для этого на подложку подавалось напряжение  $1-3$  кВ в течение  $5-10$  мин, затем — ионная очистка.

#### *Влияние температуры подложки на свойства композиционных покрытий*

Температура подложки контролировалась хромель-алюмелевой термопарой, прикрепленной непосредственно к подложке. На рисунках 1–3 в качестве примера показаны электронно-микроскопические и АСМ-изображения композиционных покрытий при температурах  $350$  и  $450$  °С.

Из рисунка 1 видно, что при температуре  $450$  °С происходит коагуляция цинковой фазы в более крупные фрагменты, причем остальная (большая) часть становится более равномерной. Это отчетливо видно на АСМ-изображении (рис. 2). Аналогичная ситуация наблюдается для покрытия  $Zn - Cu - Al$  (рис. 3) и других.

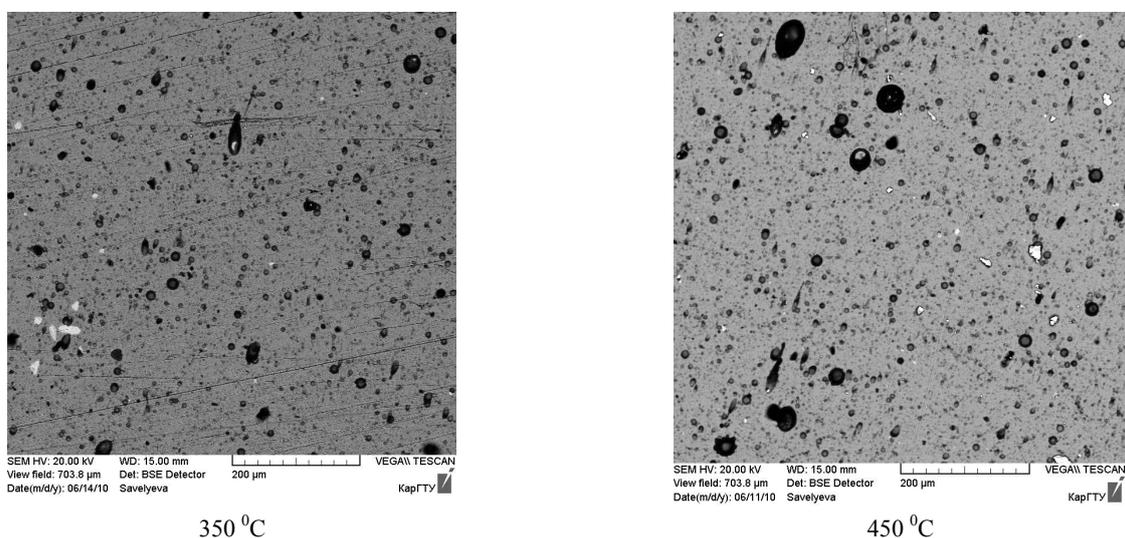


Рисунок 1. Электронно-микроскопическое изображение покрытия  $Zn - Al$

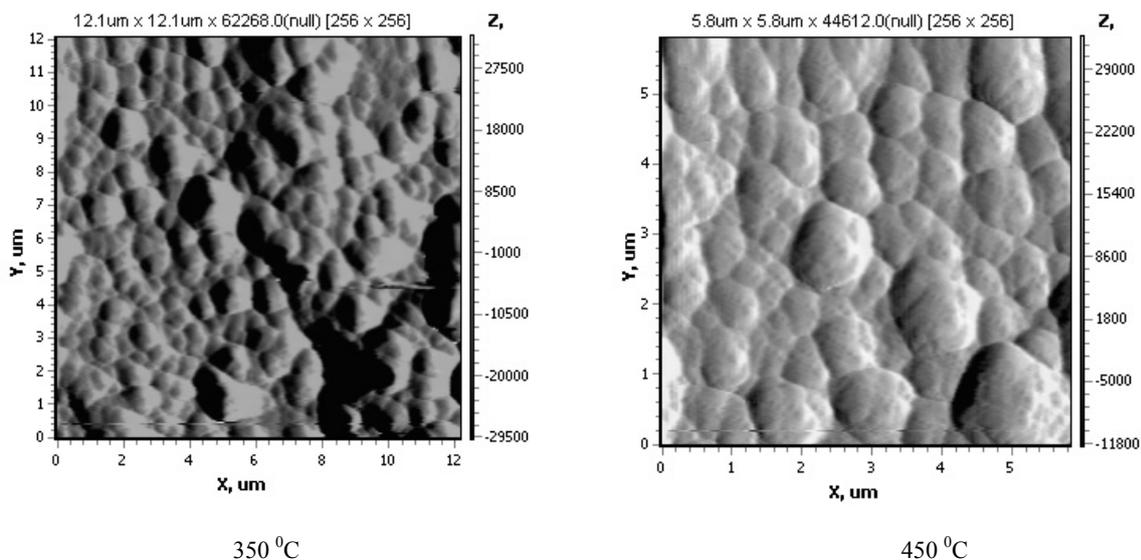


Рисунок 2. АСМ-изображение покрытия Zn – Al

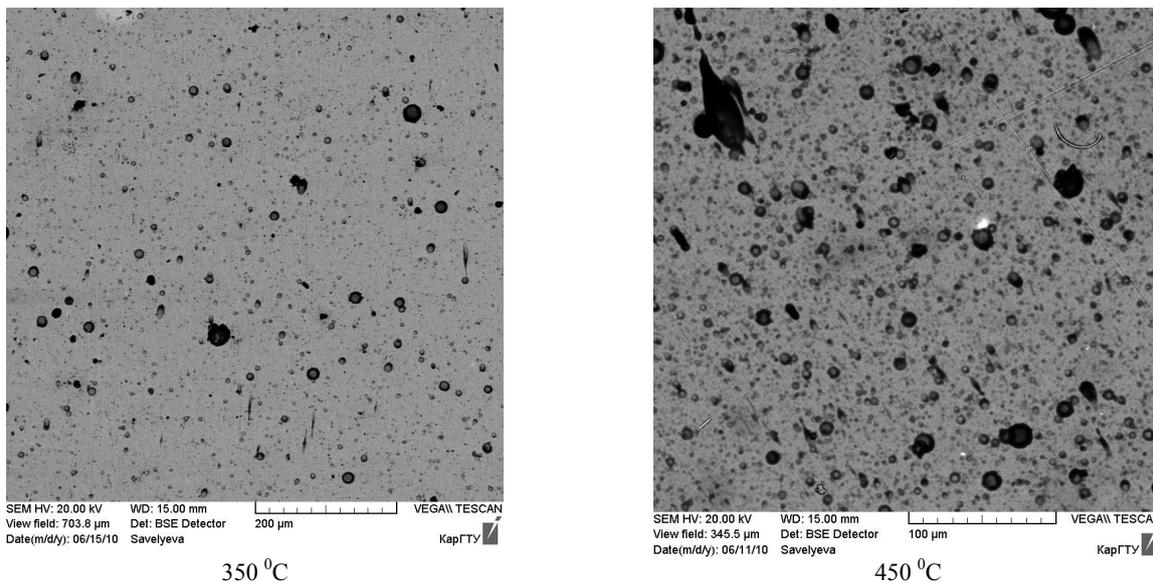


Рисунок 3. Электронно-микроскопическое изображение покрытия Zn – Cu – Al

В таблице 1 представлены результаты измерения микротвердости покрытий при различных температурах подложки.

Таблица 1

**Зависимость микротвердости покрытия от температуры подложки**

Покрытие	Температура подложки, °С			Микротвердость покрытия, ГПа		
	350	400	450	36	42	37
Zn-Cu-Al	350	400	450	36	42	37
Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al	350	400	450	54	63	55
Zn-Al	350	400	450	41	47	42
Mn-Fe-Cu-Al	350	400	450	38	44	36

Оптимальная температура подложки для всех композиционных покрытий — около 400 °С. Измельчение зерновой структуры материала покрытия с увеличением температуры подложки сопро-

ждается ростом твердости до некоторого критического среднего размера нанозерна. Снижение твердости при дальнейшем уменьшении среднего размера зерна в покрытии происходит из-за проскальзывания по межзеренным границам (ротационный эффект). В этом случае для дальнейшего повышения твердости требуется затормозить процесс скольжения по межзеренным границам. Такое торможение может быть достигнуто за счет формирования соответствующей наноструктуры с упрочнением межзеренных границ.

#### *Влияние величины тока дуги на свойства композиционных покрытий*

Баланс мощности, выделяющийся на электродах вакуумно-дуговых испарителей, имеет существенное значение как для их конструктивного расчета, так и для реализуемых с их помощью технологических процессов.

Следует иметь в виду, что по мере работы катода вследствие эрозии материала длина его уменьшается. За счет улучшения теплоотвода снижается температура рабочей поверхности катода. Следовательно, в конце ресурса работы электрода практически вся мощность, выделяющаяся на катоде (без вычета мощности излучения), должна отводиться в систему охлаждения. Благоприятные, с точки зрения уменьшения микрокапельной фракции продуктов эрозии катода, условия его работы при снижении температуры по мере уменьшения толщины могут отрицательно сказаться на свойствах покрытий. Изменение количества и размера микрокапель в слоях по мере наращивания толщины покрытия может привести к различному фазовому составу покрытия по толщине и к внутренним напряжениям, ухудшающим адгезию покрытия. Поэтому в ряде случаев целесообразно в процессе нанесения покрытий поддерживать температуру катода на заданном уровне.

Увеличение тока разряда дуги приводит к увеличению толщины покрытия, однако при возрастании тока свыше 130 А снижается совершенство структуры и резко повышается количество капельной фазы, которая является причиной снижения прочности сцепления подложки с покрытием (рис. 4). При малой мощности разряда (ток дуги < 20–30 А) из-за уменьшения коэффициента ионизации плазмы в пленку «замуровываются» нейтральные частицы реакционного газа и катода, что способствует повышению концентрации дефектов покрытия (рис. 5).

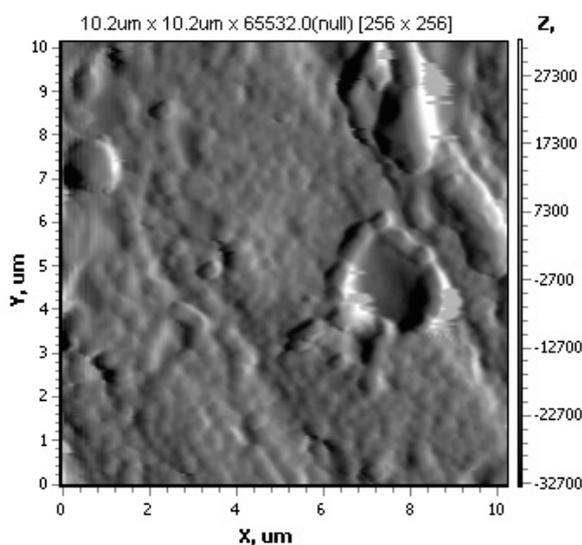


Рисунок 4. Возникновение капельной фазы при возрастании тока свыше 130 А для композиционного покрытия Cr – Mn – Si – Cu – Fe – Al (АСМ-изображение)

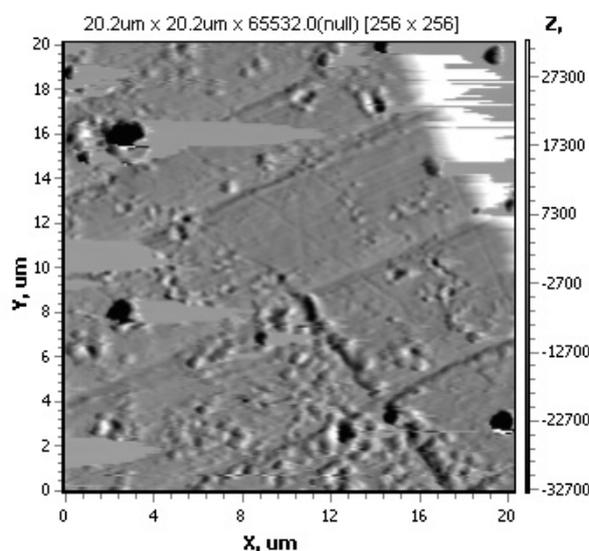


Рисунок 5. Повышение концентрации дефектов покрытия Mn – Fe – Cu – Al при малой мощности разряда (АСМ-изображение)

Проведенные нами исследования микротвердости композиционных катодов при различных значениях тока дуги приведены в таблице 2.

## Зависимость микротвердости покрытия от тока дуги

Композиционный катод	Ток дуги испарителя, А				Микротвердость по Виккерсу, НВ			
	30	50	70	90	144,2	136,9	135,9	134,6
Zn–Cu–Al	30	50	70	90	144,2	136,9	135,9	134,6
Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al	30	50	70	90	136,5	133,8	137,3	133,1
Zn–Al	30	50	70	90	136,5	138,6	137,1	142,4
Fe–Al	30	50	70	90	144,3	134,0	140,0	138,5

Из приведенных результатов видно, что в большинстве случаев с увеличением тока дуги испарителя микротвердость уменьшается. Это связано с тем, что с увеличением тока дуги испарителя толщина покрытия возрастает довольно быстро, а это приводит, в свою очередь, к увеличению плотности дислокаций в формируемом покрытии. В то же время для получения антифрикционных покрытий их микротвердость должна быть минимальной, в отличие от наноструктурируемых сверхтвердых покрытий.

Сказанное выше подтверждают и результаты, полученные методом АПИД (рис. 6) и электронно-микроскопическими исследованиями (рис. 7).

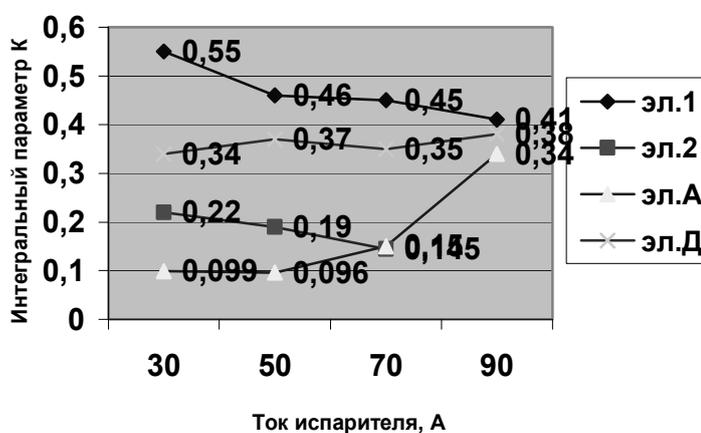


Рисунок 6. Изменение интегрального параметра К в связи с изменением тока испарителя

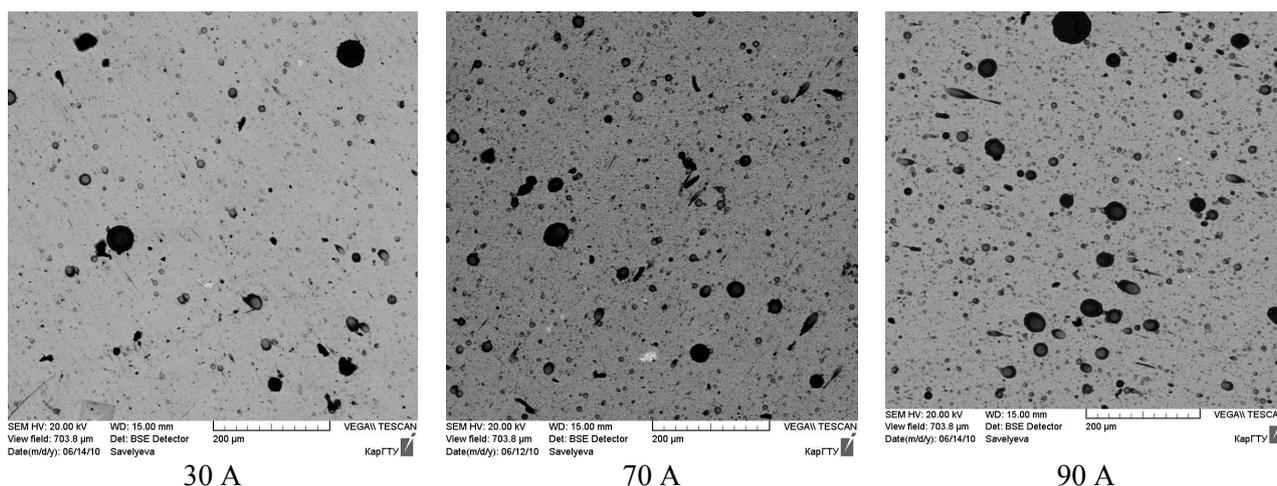


Рисунок 7. Электронно-микроскопическое изображение покрытия Al – Fe

*Влияние остаточного давления на свойства композиционных покрытий*

Время процесса напыления в соответствии с островковой моделью нанесения покрытий нелинейно увеличивает толщину покрытия: в начальный момент роста пленка формируется в виде остров-

ков, и интенсивность отражения частиц от подложки сравнительно мала; при дальнейшем росте островки начинают сливаться, доля покрытой поверхности увеличивается и увеличивается равновероятность прохождения процессов осаждения и распыления покрытия. Следовательно, толщина покрытия интенсивно возрастает в течение первых 1,5–2 минут, а в дальнейшем ее рост замедляется. При увеличении толщины пленки ухудшаются морфологические свойства покрытия, поэтому максимум прочностных характеристик приходится на ее размер в пределах 5...10 мкм.

Таким образом, создаются жесткие условия для нанесения покрытий, и единственным параметром, который допускается варьировать для изменения физико-механических свойств данных покрытий, является давление рабочего газа — азота во время напыления.

Нами была исследована зависимость свойств композиционных покрытий от давления азота в рабочей камере; при этом сила тока, опорное напряжение, материал катода, условия закрепления и теплоотвода, время процессов очистки и напыления оставались постоянными. Температура в процессе нанесения покрытия менялась, но поскольку время очистки, ток дуги катода, величина потенциала подложки для всех образцов были одинаковыми, то незначительное изменение температуры не сказывалось на результатах эксперимента.

В таблице 3 представлены результаты по микротвердости, а на рисунке 8 — по методу АПИД.

Таблица 3

Зависимость микротвердости покрытия от давления газа в камере

Остаточное давление газа в камере	Микротвердость по Виккерсу, HV			
	Al – Fe	Zn – Cu – Al	Zn – Al	Al – Fe
$10^{-8}$	0,662			0509
$10^{-7}$	0,66			0,512
$10^{-6}$	0,60	0,573	0,569	0,514
$10^{-5}$	0,61	0,600	0,520	0,470

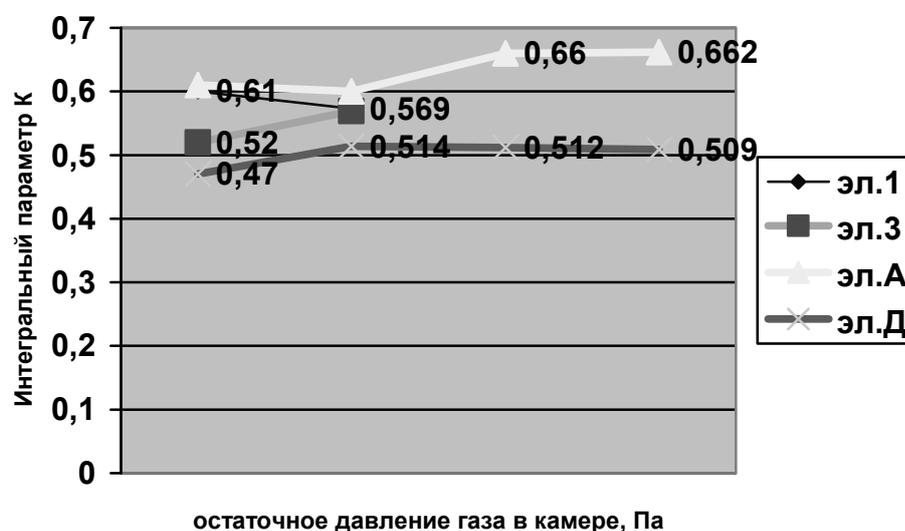


Рисунок 8. Изменение интегрального параметра К с изменением тока испарителя

При давлении азота  $P = 0,058–0,81$  Па формируется мелкая плотная текстура, близкая к стехиометрическому составу, которая характеризуется оптимальным, с точки зрения металлических свойств, соотношением металлической и ионной составляющих связи. При этом содержание капельной фазы уменьшается, а количество пор и отслоений увеличивается. При дальнейшем повышении давления большое число свободных ионов приводит к резкому увеличению количества пор и отслоений.

Проанализировав результаты исследования, можно сделать вывод о том, что образцы, полученные при давлении азота,  $P = 0,081–0,81$  Па, имеют наиболее равномерно распределенную мелкую

плотную структуру, минимальное содержание капельной фазы, пор, наплывов, отслоений и наибольшие значения микротвердости (рис. 9).

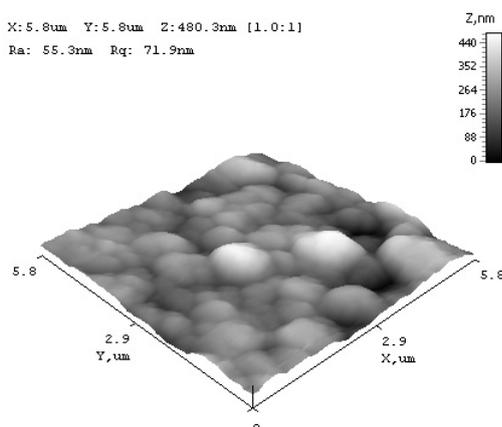


Рисунок 9. АСМ-изображение покрытия Al – Zn при давлении азота  $P = 0,41$  Па

### Заклучение

Несмотря на то, что делаются попытки теоретического описания плазменных методов осаждения покрытий, однако на сегодняшний день они носят качественный и рекомендательный характер. Последнее слово за экспериментом, и для отработки того или иного метода получения покрытий с заданными свойствами необходима большая трудоемкая работа по определению оптимальных технологических параметров с учетом свойств катодов, реактивных газов и материала самой подложки. Иллюстрацией сказанному и явилась настоящая работа.

### References

- 1 *Mihajlov A.N., Mihajlov V. A., Mihajlova E.A.* A ionic vacuum coverings - a basis of wide improvement of quality of products of mechanical engineering // *Progressive technologies and mechanical engineering systems: International of Proceedings.* — Donetsk: DNTU, 2004. — Vol. 28. — P. 108–115.
- 2 *Movchan B.A., Demchishin A.V.* Research of structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, the titan, tungsten, the oxidised aluminium and the oxidised zirconium // *FMM.* — 1969. — Vol. 28. — No. 4. — P. 23–30.
- 3 *Thornton J.A.* Structure and topography of sputtering coatings // *Ann. Rev. Material Sci.* — 1977. — Vol. 7. — P. 239–260.
- 4 *Barna P.B., Adamik M.* Formation and characterization of the structure of surface coating // *In protective coatings and thin Films?* Edited Pfleau Y., Barna P.B. — 1977. Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands. — P. 279–297.
- 5 *Vlasek J.* Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties // *J. Surf. Coat. Technjl.* — 2001. — Vol. 142–144. — P. 557–566.
- 6 *Psachye S.G., Zolnikov K.P., Konovalenko I.S.* Synthes and properties nanocrystfls and substructural materials. — Tomsk, 2007. — 264 p.

В.М.Юров, С.А.Гученко, Н.Х.Ыбыраев

### Технологиялық параметрлердің иондық-плазмалық композициялық қабыршақтардың қасиеттеріне әсері

Температура өскенде қабыршақтың материалының дәндік құрылымының ұсақталуы оның қаттылығының белгілі бір сындық мәнге дейін жоғарылауымен қатар жүреді. Буланғыштың доғалық тогының өсуімен микроқаттылықтың төмендейтіндігі көрсетілген. Бұл буланғыштың доғалық тогы өскенде қабыршақтың қалыңдығы жылдам өсуімен байланысты, ал ол дислокация тығыздығының жоғарылауына әкеледі. Экспериментте көрсетілгендей, қысым  $P = 0,081-0,81$  Па болғанда алынған үлгілердің тығыздығы ең жоғары. Мұндай жағдайда алынған үлгілерде тамшылық фаза минимум болады.

V.M.Jurov, S.A.Guchenko, N.H.Ibraev

**Influence of technological parametres on properties  
of ionic-plasma composite coatings**

Crushing of grain structure of a material of a covering with increase in temperature of a substrate is accompanied by growth of hardness till some critical average size of nanograin. It is shown that in most cases, with increase in a current of an arch of the evaporator — microhardness decreases. It is connected by that with increase in a current of an arch of the evaporator the thickness of a covering increases quickly enough, and it results, in turn, in increase in density of dispositions in a formed covering. It is experimentally received, that the samples received at pressure of nitrogen  $P = 0,081-0,81$  Pa, have in regular most intervals distributed small dense structure. The minimum maintenance of a drop phase, a time, flows, and the greatest values of microhardness is under such circumstances observed.

А.Ш.Тулеева, М.А.Бейсенби, Е.Р.Ким

*Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана (e-mail: aigailin@mail.ru)*

## **Разработка системы управления с повышенным потенциалом робастной устойчивости на примере искусственного спутника Земли**

В работе представлен подход к построению системы управления в классе однопараметрических и двухпараметрических структурно-устойчивых отображений с катастрофой типа «Складка» и катастрофой типа «Сборка», как примеры стабилизации динамики движения искусственного спутника Земли, а именно стабилизации положения угла ротации при движении по продольной оси в условиях неопределенного негодования параметров объекта. Метод компьютерного моделирования был использован для разработки данной системы управления при помощи пакета Matlab, результаты которого подтверждают стабилизацию динамики движения искусственного спутника Земли.

*Ключевые слова:* искусственный спутник Земли, компьютерное моделирование, система управления.

### *1. Введение*

Решение современных задач управления с течением времени требует поиска и разработки все новых теоретических и практических методов построения регуляторов и законов управления, связанных с функционированием систем управления в условиях неопределенных внутренних и внешних возмущений на динамический объект. В случае, если возмущения носят характер непредсказуемости и невозможности формализации и классификации и ставится задача найти и расширить допустимые пределы таких возмущений, разрабатываемое управление будет считаться робастным, а мера ширины допустимых пределов — потенциалом робастной устойчивости.

Классически под робастностью понимают способность сохранять работоспособность системы в условиях параметрической или непараметрической неопределенности [1]. В общей постановке исследование системы на робастную устойчивость состоит в указании ограничений на изменение параметров системы управления, при которых сохраняется устойчивость.

Искусственный спутник Земли (ИСЗ) — космический аппарат, вращающийся вокруг Земли по геоцентрической орбите. Первый в мире запуск ИСЗ СССР произвел 4 октября 1957 г. Началась новая, космическая эра человечества. За первым спутником последовали второй, третий; сегодня по орбитам летают уже тысячи искусственных тел.

Использование искусственных спутников Земли для связи и телевидения, оперативного и долгосрочного прогнозирования погоды и гидрометеорологической обстановки, для навигации на морских путях и авиационных трассах, для высокоточной геодезии, изучения природных ресурсов Земли и контроля среды обитания становится все более привычным. В ближайшей и в более отдаленной перспективе разностороннее использование космоса и космической техники в различных областях хозяйства значительно возрастет.

Актуальность исследований, т.е. разработки системы управления искусственного спутника Земли с повышенным потенциалом робастной устойчивости обуславливается современными потребностями в космической и смежных с ней отраслях, а также наличием большого числа нерешенных задач, напрямую связанных с разработкой ИСЗ.

В работе предложен подход к построению закона управления в форме одно- и двухпараметрического структурно-устойчивого отображения [2, 3] для стабилизации динамики движения ИСЗ, в частности, положения угла крена при движении вдоль продольной оси в условиях неопределенного возмущения параметров объекта [4, 5].

### *2. Элементы теории катастроф*

Любая динамическая система представляет собой эволюцию системы во времени. Стационарное состояние, при котором скорость изучаемого процесса равна нулю, тем более состояние равновесия, можно трактовать как предельный случай эволюции системы во времени.

Представим модель динамической системы в виде следующего обыкновенного дифференциального уравнения:

$$\frac{dx(t)}{dt} = \dot{x} = F(x, \mu),$$

где  $x(t)$  — переменная состояния;  $F$  — некоторая функция состояния, характеризующая закон эволюции;  $\mu$  — параметр системы [1].

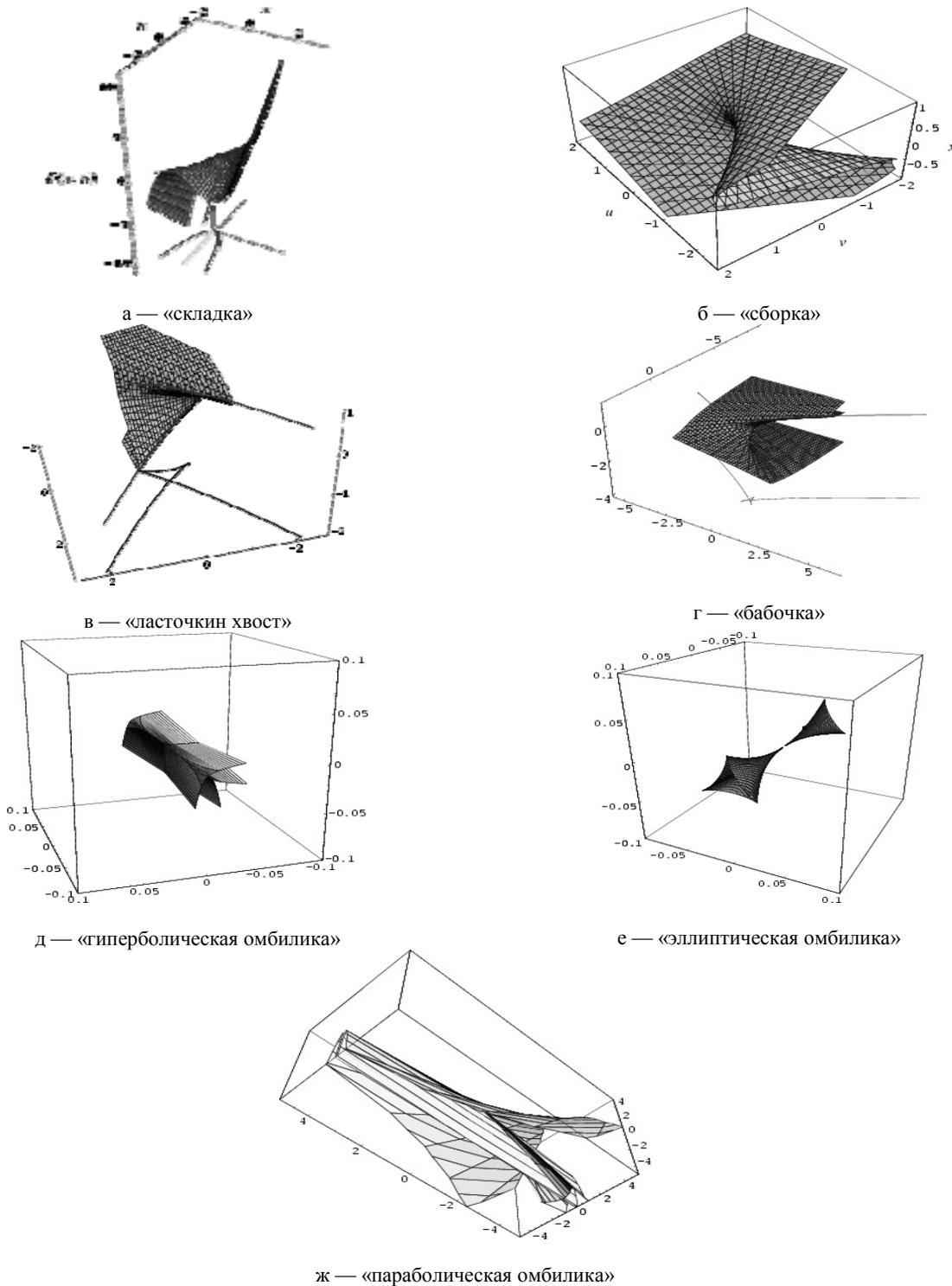


Рисунок 1. Графические изображения катастроф в координатном пространстве

В связи с тем, что проблема устойчивости связана с анализом реакции системы на малое возмущение ее состояния, на первом этапе она может быть исследована в рамках линейного приближения (первый метод Ляпунова).

С увеличением размерности исходной системы в общем случае усложняются типы возможных решений. С появлением современных компьютерных технологий нахождение этих решений (Matlab, Mathcad, Vissim и т.д) не представляет каких-либо затруднений, благодаря чему можно проводить исследования, пользуясь аппаратом пространства состояний, не прибегая к аппарату передаточных функций.

Изменение параметра в уравнении может вызвать потерю устойчивости одного состояния (или режима функционирования) системы и переход ее в другое, отличное от первого состояние. Это явление называется бифуркацией (от слова «раздвоение»), а значение параметра, при котором оно происходит, — точкой бифуркации. Насколько существенно изменяется состояние системы ниже и выше точки бифуркации, определяет понятие грубости системы. Суть данного понятия в том, что при малом изменении параметра грубая система, хоть и изменяет в деталях режим функционирования, но не принципиально. С этой точки зрения для грубых систем переход через точку бифуркации означает смену одного структурно-устойчивого режима на другой. При этом в точке бифуркации система не является грубой: малое изменение параметра в ту или иную сторону приводит к резким изменениям состояния.

Одним из новых шагов изучения бифуркаций явились результаты исследования теории катастроф, появившейся в 70-х годах, основанной на работах математика Рене Тома.

Как известно, существует семь основных катастроф, так называемых структурно-устойчивых отображений [2]:

$V = x^3 + ax$  — катастрофа «складка»;

$V = x^4 + ax^2 + bx$  — катастрофа «сборка»;

$V = x^5 + ax^3 + bx^2 + cx$  — катастрофа «ласточкин хвост»;

$V = x^6 + ax^4 + bx^3 + cx^2 + dx$  — катастрофа «бабочка»;

$V = x^3 + y^3 + axy + bx + cy$  — катастрофа «гиперболическая омбилика»;

$V = x^3 - 3xy^2 + a(x^2 + y^2) + bx + cy$  — катастрофа «эллиптическая омбилика»;

$V = yx^2 + y^4 + ax^2 + by^2 + cx + dy$  — катастрофа «параболическая омбилика».

### 3. Математическая модель углового движения ИСЗ

Для построения системы управления ИСЗ с повышенным потенциалом робастной устойчивости рассмотрим динамику углового движения ИСЗ в виде математической модели.

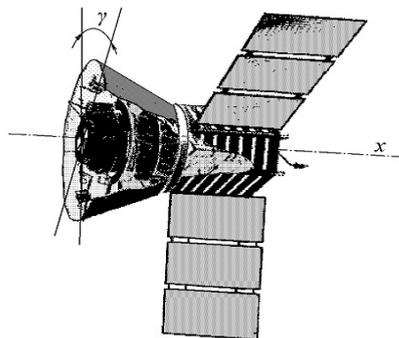


Рисунок 2. Упрощенная модель углового движения ИСЗ относительно продольной оси

Обозначим через  $\gamma(t)$ ,  $\omega_x(t)$  угол и угловую скорость крена ИСЗ;  $J_x$  — момент инерции ИСЗ относительно продольной оси  $x$ ;  $M_x(t)$  — управляющий момент относительно этой оси, развиваемый, например, реактивными двигателями. Запишем уравнение динамики вращательного движения и кинематическое соотношение, связывающее угол и угловую скорость:

$$\begin{cases} \frac{d\gamma(t)}{dt} = \omega_x(t), \\ \frac{d\omega_x(t)}{dt} = \frac{M_x(t)}{J_x}. \end{cases} \quad A = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} 0 \\ J_x^{-1} \end{pmatrix}, \quad C = (1 \quad 0). \quad [4] \quad (1)$$

4. Построение закона управления в форме однопараметрического структурно-устойчивого отображения на примере катастрофы «складки»

Примем закон управления в виде однопараметрического структурно-устойчивого отображения на примере катастрофы «складки» [6, 7]:

$$u(t) = -x_1^3 + kx_1 \quad (2)$$

Тогда система управления с выбранным законом управления примет вид:

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = x_2, \\ \frac{dx_2}{dt} = \frac{1}{J_x}(-x_1^3 + kx_1) \end{cases}, \quad y = x_1. \quad (3)$$

Пусть границы изменения параметра  $1/J_x$  в пределах  $[0.5, 1]$ . При установке параметра регулятора  $k = -0.2$  система частично погашает амплитуду колебаний выходной величины, т.е. угла крена, что благоприятно влияет в целом на стабилизацию динамики полета ИСЗ.

На рисунке 3а-е приведены результаты компьютерного моделирования с помощью пакета Matlab. На рисунке 3а-в показана динамика объекта при начальных условиях  $x_0 = [2, 2]$ , при значениях параметров  $1/J_x = 0.5$  (рис. 3а),  $1/J_x = 0.75$  (рис. 3б),  $1/J_x = 1$  (рис. 3в). На рисунке 3г-е показана динамика системы с законом управления (2) при соответствующих значениях параметра  $1/J_x$ .

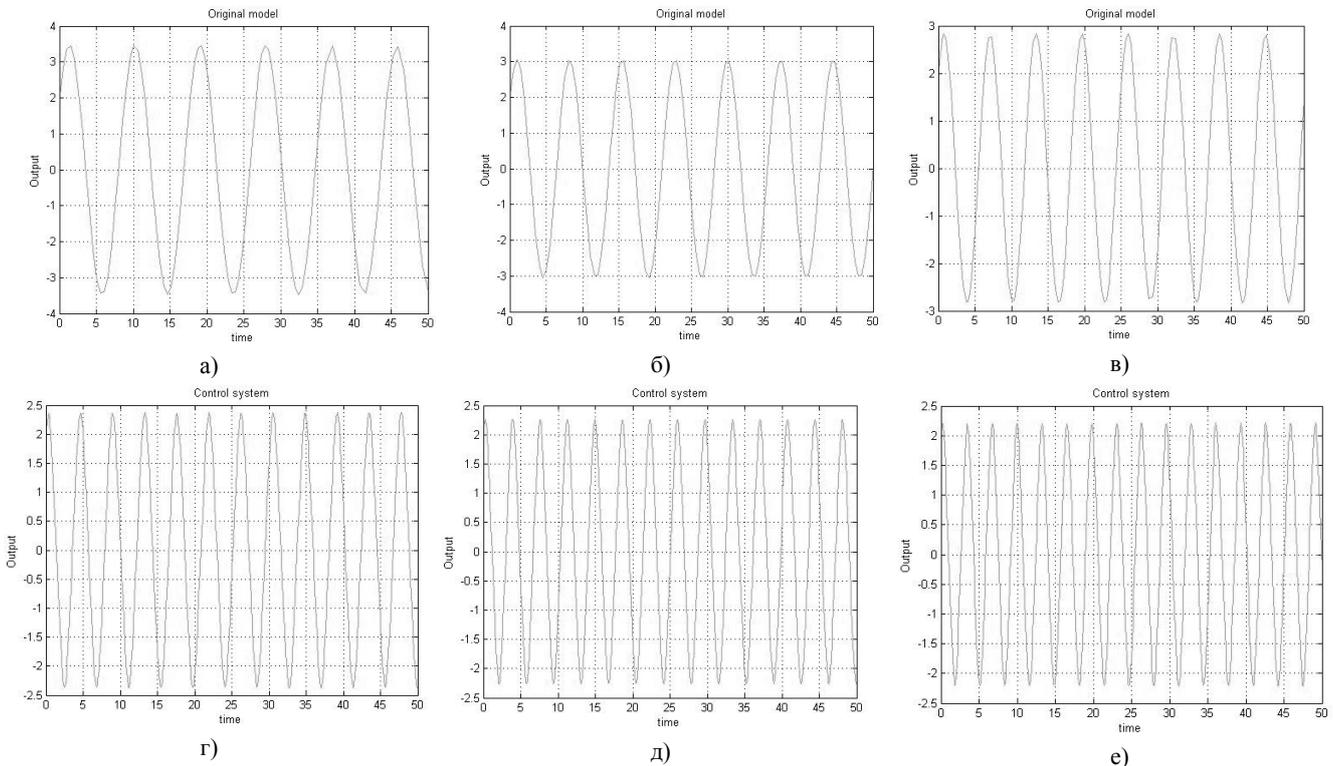


Рисунок 3. Результаты компьютерного моделирования с помощью пакета Matlab

В целом общие результаты моделирования объекта и системы управления с изменяющимся параметром  $1/J_x$  в пределах  $[0.5, 1]$  с шагом 0.05 показаны на рисунке 4: а — динамика объекта) и б — динамика системы управления.

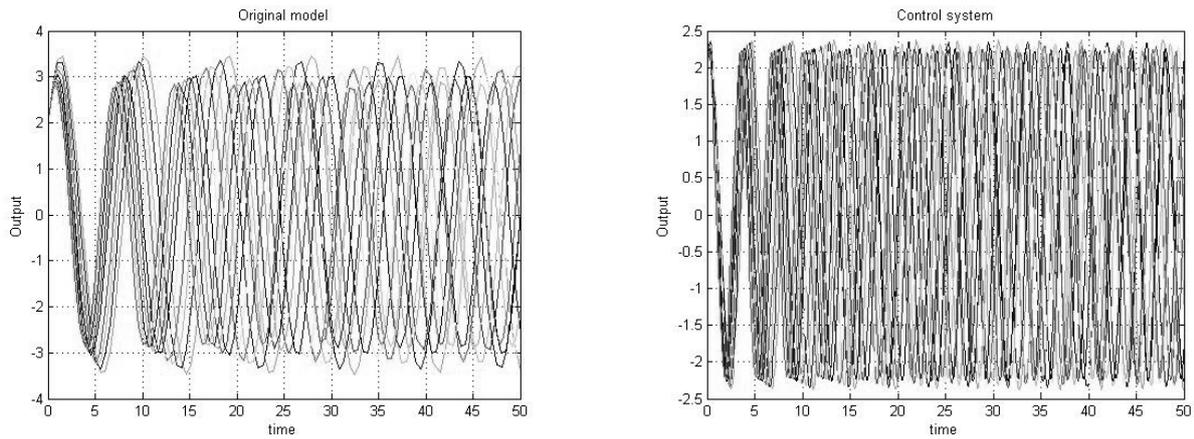


Рисунок 4. Общие результаты моделирования объекта (а) и системы управления (б)

5. Построение закона управления в форме двухпараметрического структурно-устойчивого отображения на примере катастрофы «сборки»

Примем закон управления в виде двухпараметрического структурно-устойчивого отображения на примере катастрофы «сборки» [6, 8]:

$$u(t) = -x_1^4 + k_1 x_1^2 + k_2 x_1. \tag{4}$$

Тогда система управления с выбранным законом управления примет вид:

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = x_2, \\ \frac{dx_2}{dt} = \frac{1}{J_x} (-x_1^4 + k_1 x_1^2 + k_2 x_1), \end{cases} \quad y = x_1. \tag{5}$$

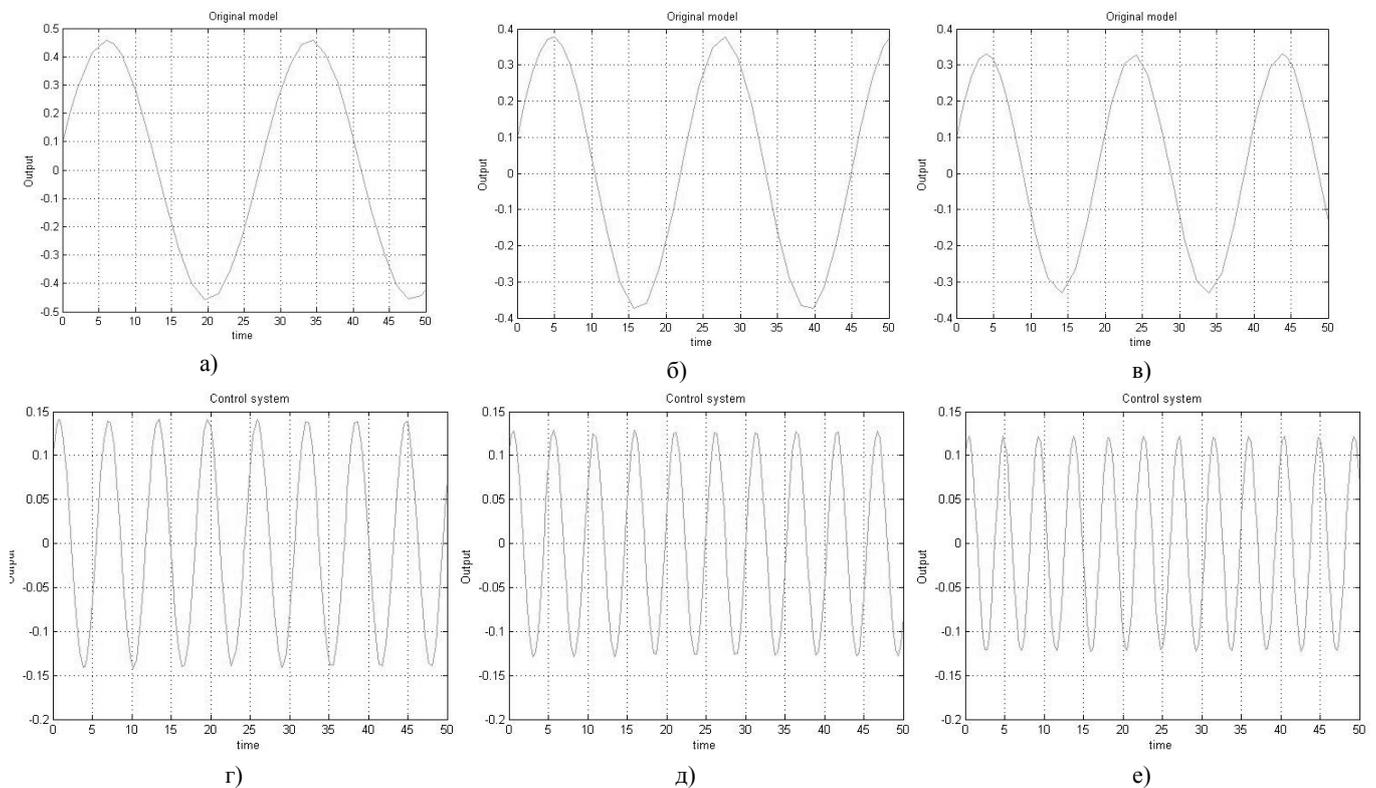


Рисунок 5. Результаты компьютерного моделирования с помощью пакета MATLAB

Пусть границы изменения параметра  $1/J_x$  в пределах  $[0.05, 0.1]$ .

При установке параметра регулятора  $k_1 = -0.2$ ,  $k_2 = -20$  система существенно погашает амплитуду колебаний выходной величины, т.е. угла крена, что благоприятно влияет в целом на стабилизацию динамики полета ИСЗ.

На рисунке 5а-е приведены результаты компьютерного моделирования с помощью пакета Matlab. На рисунке 5а-в показана динамика объекта при начальных условиях  $x_0 = [0.1, 0.1]$ , при значениях параметров  $1/J_x = 0.05$  (рис. 5а),  $1/J_x = 0.75$  (рис. 5б),  $1/J_x = 0.1$  (рис. 5в). На рисунке 5г-е показана динамика системы с законом управления (4) при соответствующих значениях параметра  $1/J_x$ .

В целом общие результаты моделирования объекта и системы управления с изменяющимся параметром  $1/J_x$  в пределах  $[0.05, 0.1]$  с шагом 0.005 показаны на рисунке 6а (динамика объекта) и рисунке 6б (динамика системы управления).

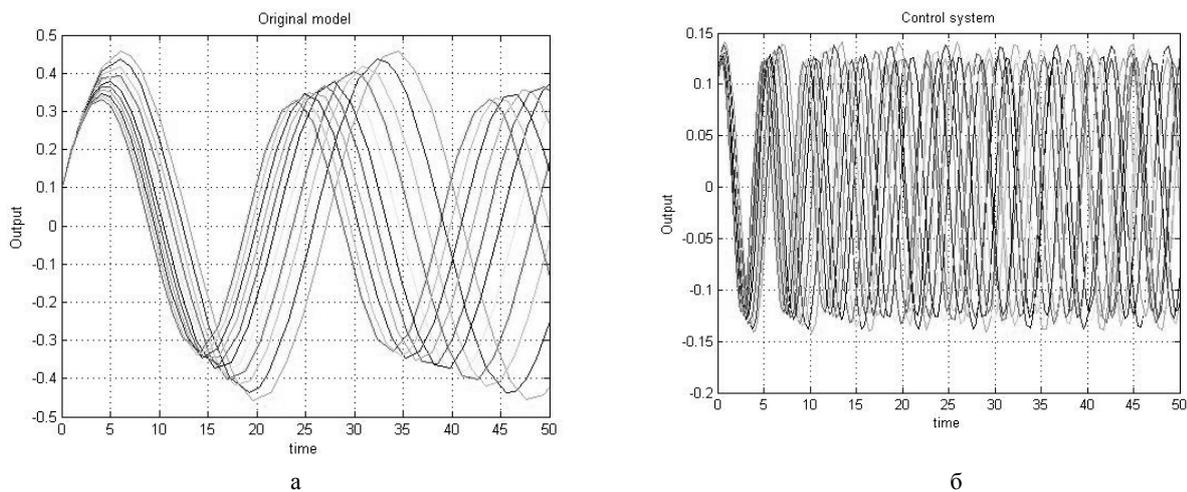


Рисунок 6. Общие результаты моделирования объекта и системы управления

### 6. Заключение

Таким образом, по представленной модели динамики объекта управления — угла крена ИСЗ в виде пространства состояний построен закон управления динамикой угла крена ИСЗ в виде одно- и двухпараметрического структурно-устойчивого отображения на примере катастрофы «складки» и катастрофы «сборки».

Представлены результаты компьютерного моделирования с помощью пакета Matlab, которые показывают, что при использовании однопараметрического структурно-устойчивого отображения система управления, в случае неопределенного возмущения входной величины, частично погашает амплитуду колебаний угла крена, а при использовании двухпараметрического структурно-устойчивого отображения — существенно погашает амплитуду колебаний угла крена.

### References

- 1 Methods of traditional and modern theory of automatic control: Manual of 5 volumes; 2-nd edition, revised and supplemented, volume 5: Methods of modern theory of automatic control / Under the editorship of K.A.Pupkova, N.D.Yegupova. — M.: Publishing office of Moscow State Technical University named after N.E.Bauman, 2004. — 784 p.; illustrated.
- 2 Poston T., Stewart I. Catastrophe: Theory and Its Applications. — M., Mir, 1980. — 607 p.
- 3 Gilmore R. Catastrophe Theory for Scientists and Engineers. — M.: Mir, 1983. — 256 p.
- 4 Andriyevsky B.R., Fradkov A.L. Selected chapters of the theory of automatic control with examples in Matlab language. — M.: Nauka, 2000. — 475 p.
- 5 Bodner V.A., Ryazanov O.A., Shaymardanov F.A. Systems of automatic control over the engines of air crafts. — M.: Mashinostroyeniye, 1973. — 248 p.
- 6 Beysenby M.A., Yerzhanov B.A. Control systems with high potential of robust stability. — Astana, 2002. — 164 p.
- 7 Ashimov A.A., Beysenby M.A. Structurally stable reflections in development of control systems with high potential of robust stability // Works of international conference «Informatics and control questions». 19–22 September. — Bishkek, 2000. — P. 147–152.

А.Ш.Тулеева, М.А.Бейсенби, Е.Р.Ким

### **Жасанды Жер серігі үлгісіндегі жоғары робастық тұрақтылық әлеуеті бар басқару жүйесін әзірлеу**

Мақалада жасанды Жер серігі қозғалысының динамикасын, әсіресе бойлық осьтің бойымен қозғалған кезінде объектің параметрлерін белгісіз ауытқу жағдайда қисаю бұрышының орынын тұрақтандыру үшін бір және екі параметрлік құрылымды-тұрақты бейнелеу түрінде басқару жүйелерді құру тәсілі ұсынылған. Жоғарыда көрсетілген басқару жүйелері үшін Matlab пакеті арқылы компьютерлік үлгілеу ұсынылды, олардың нәтижелері жасанды Жер серігі қозғалысының динамикасын тұрақтандырылғанын растайды.

A.Sh.Tuleuova, M.A.Beisenbi, E.R.Kim

### **Development of control system with high potential of robust stability on example of artificial Earth satellite**

The given work is proposed the approach to construction of control system in the class of one- and two-parameter structural and steady reflections with fold and cusp catastrophes as examples for stabilization of dynamics of artificial Earth satellite movement in particular for stabilization of position of angle of roll at movement along a longitudinal axis in the conditions of uncertain indignation of object parameters. For the given control systems the method of computer simulation is applied by the instrumentality of Matlab package which results confirm the stabilization of dynamics of artificial Earth satellite movement.

### К 75-летию со дня рождения доктора педагогических наук, действительного члена Академии педагогических наук Казахстана К.М. Арынгазина



Арынгазин Канапия Мубараквич родился в 1935 г. в селе Жалтырь Майского района Павлодарской области. Закончив среднюю школу Майского района, где учились известные академики, его братья Ж.М. Абдильдин и М.М. Абдильдин, работал учителем физики и математики в этой же школе с 1952 по 1954 гг. В 1954 г. был избран секретарём райкома комсомола Майского района. В 1955 г. К.М. Арынгазин решает поступить в Первое Чкаловское военно-авиационное училище лётчиков (ныне г. Оренбург), где служил и учился до 1958 г. В том же году он поступает в КазПИ им. Абая (г. Алматы), который заканчивает в 1963 г. с присвоением квалификации «учитель физики и общетехнических дисциплин».

После окончания института К.М. Арынгазин распределяется в Карагандинский педагогический институт, где ведет занятия по курсам теоретической физики. В 1965 г. поступает в аспирантуру Казахского государственного университета (ныне КазНУ им. аль-

Фараби) и в 1969-м защищает кандидатскую диссертацию по теме «Оптические и электрические характеристики электролюминесцирующих кристаллов». После защиты диссертации К.М. Арынгазин назначается деканом физико-математического факультета Карагандинского пединститута, где работает вплоть до его реорганизации в 1972 г. в Карагандинский государственный университет.

По предложению первого ректора нового университета Евнея Арстановича Букетова К.М. Арынгазин становится первым деканом физического факультета КарГУ. Под его руководством с 1972 г. по 1974 гг. формируются кафедры факультета, создается рабочая документация, закладываются традиции, определяется облик физического факультета.

За время работы в КарГУ им. Е.А. Букетова К.М. Арынгазин заведовал кафедрой теоретической физики, кафедрой общей и теоретической физики, более 10 лет был деканом ФПК ОНО КарГУ, 7 лет занимал должность проректора по науке ИПК РО при КарГУ. При этом им самим и под его началом непрерывно велась научная работа. Интересы в области теоретической физики постепенно сменились интересами в области педагогики. В 2001 г. он успешно защитил диссертацию на соискание учёной степени доктора педагогических наук по теме «Развитие педагогики путем совершенствования теоретико-методологической смысловой основы».

К.М.Арынгазину принадлежит приоритет в двух крупнейших направлениях современной педагогики, связанных с развитием геометрических идей в теоретической физике и построением естественнонаучных основ смысловой педагогики. Его исследования только в области педагогики нашли свое отражение в почти сотне публикаций, вышедших в Казахстане и зарубежом, среди которых монографии: «Геометрические идеи в теоретической физике», «Введение в естественнонаучные основы смысловой педагогики», «Становление новой культурно-исторической педагогической общности», «Теоретические и практические аспекты смысловой педагогики», «Введение в смысловую педагогику», «Физический практикум». При этом он остается признанным авторитетом в области фундаментальной физики и ведущим лектором факультета в области теоретической физики.

Вклад К.М.Арынгазина в развитие образования высоко оценён. Это — 4 медали, знак «Отличник образования КазССР», грамота Минвуза КазССР, звание заслуженного работника КарГУ им. Е.А. Букетова.

В настоящее время К.М. Арынгазин занимает должность профессора кафедры общей и теоретической физики КарГУ им. Е.А. Букетова, а также является членом Объединенного диссертационного совета по защите докторских диссертаций ОД 14.50.05 «Общая педагогика, история педагогики и образования, этнопедагогика и профессиональное образование».

Настоящая деятельность Арынгазина Каналии Мубараковича неразрывно связана с наукой и молодежью. Под его научным руководством успешно защищаются кандидатские и докторские диссертации, разрабатываются оригинальные идеи, ведется поиск новых подходов к подготовке высококвалифицированных специалистов, тем самым закладывается педагогическая основа будущего Казахстана.

## К 50-летию научно-педагогической деятельности в КарГУ им. Е.А. Букеетова профессора К.Т.Ермаганбетова



Ермаганбетов Канат Толеуханович родился в 1938 г. в Каркаралинском районе Карагандинской области. Закончив среднюю школу № 1 г. Каркаралинска, поступил на математический факультет Казахского государственного педагогического института им. Абая (г. Алматы).

В 1960 г., после окончания КазПИ им. Абая, был направлен Министерством образования Республики Казахстан в Карагандинский педагогический институт на должность ассистента кафедры физики.

В 1965 г. К.Т.Ермаганбетов направляется на научную стажировку в Институт физики полупроводников Сибирского отделения Академии наук СССР, а в 1968-м поступает в аспирантуру названного института.

В 1973 г. Канат Толеуханович успешно

защищает диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук на тему «Исследование размерных явлений в пленках р-Ge» в Совете секции общей и прикладной физики Объединенного Ученого совета по физико-математическим и техническим наукам СО АН СССР.

После защиты диссертации К.Т.Ермаганбетов возвращается теперь уже в Карагандинский государственный университет, где работает старшим преподавателем кафедры физики твердого тела, доцентом кафедры радиоэлектроники, в течение 15 лет возглавляет кафедру радиофизики и электроники, профессором которой является в настоящее время.

Вся жизнь К.Т.Ермаганбетова является примером бескорыстного служения науке.

Будучи заведующим кафедрой радиофизики и электроники, он заложил стратегию ее развития на долгие годы, определив основным приоритетом укрепление связи вузовской науки с производством. В этот период была произведена реорганизация лабораторного парка кафедры, пересмотрены учебные планы и содержание подготовки специалистов по радиофизике и электронике, установлены тесные связи с ведущими предприятиями региона, создан филиал кафедры при ОПКБ НПО (ныне ОАО) «Казчерметавтоматика», успешно функционировавший длительное время.

Канат Толеуханович активно занимался научными исследованиями. Областью его научных интересов на долгие годы стали вопросы взаимодействия излучения с веществом. Под его руководством были защищены кандидатская и около 10 магистерских диссертаций. Им опубликовано более 130 научных и научно-методических трудов.

Его перу принадлежат учебники, учебные пособия, электронные учебники, среди которых «Электр және магнетизм», «Цифралық электроника», «Ядро физикасының есептер жинағы», «Электр және магнетизм сұрақ-жауап түрінде», «Физические основы оптоэлектронных приборов» и др.

Канат Толеуханович является ведущим лектором факультета, авторитетным ученым, пользуется заслуженным уважением коллег и студентов. О высокой оценке его вклада в развитие высшего образования Республики Казахстан свидетельствуют знак «Почетный работник образования Республики Казахстан», грамоты МОН РК, акимата г. Караганды, областного департамента образования, руководства университета, звание заслуженного работника КарГУ им. Е.А. Букеетова, ветерана труда. В 2002 г. К.Т.Ермаганбетову решением Ученого совета КарГУ было присвоено академическое звание профессора университета.

Сегодня Канат Толеуханович полон сил и энергии. Он по-прежнему в гуще студенческой молодежи, активно работает над созданием новых учебников, учебных курсов, внося свой вклад в подготовку высококвалифицированных специалистов для независимого Казахстана.

---

## АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Assylbekova S.N.** — Teacher of Physics, Master degree on Pedagogic Science, Physics and Mathematics Intellectual School of First President of the Republic of Kazakhstan, Astana.
- Baltabekov A.S.** — PhD student, Karaganda State University named after E.A.Buketov, Physical department.
- Beysenby M.A.** — doctor of technical sciences, professor, the head of the chair of system analysis and control, Physicotechnical faculty, Eurasian National University named after L.N.Gumilev.
- Danegulova T.B.** — Senior lecturer, Candidate of phys.-math. sciences, associate professor, Kazakh National University named after al-Farabi, Physical department, Almaty.
- Dustaeva A.K.** — MA student, Karaganda State University named after E.A.Buketov, Physical department.
- Grevceva T.U.** — Senior lecturer, Candidate of phys.-math. sciences, associate professor, Kazakh National University after al-Farabi, Physical department, Almaty.
- Guchenko S.A.** — Younger research assistant, Karaganda State University named after E.A.Buketov, Physical department.
- Ibrayev N.Kh.** — Professor, Doctor of phys.-math. sciences, professor, Karaganda State University named after E.A.Buketov, Physical department.
- Jurov V.M.** — Senior scientific employee, Candidate of phys.-mat. Sciences, associate professor, Karaganda State University named after E.A.Buketov, Physical faculty.
- Kartashov D.A.** — Process engineer, JSC "Micron.
- Kim L.M.** — Professor, Doctor of phys.-math. sciences, professor, Karaganda State University named after E.A.Buketov, Physical department.
- Kim Ye.R.** — candidate of technical sciences, assistant professor of the chair of system analysis and control, Physicotechnical faculty, Eurasian National University named after L.N.Gumilev.
- Koketaitegi T.A.** — Professor, Doctor of phys.-math. sciences, professor, Karaganda State University named after E.A.Buketov, Physical department.
- Kucherenko M.G.** — Professor, Doctor of phys.-math. sciences, professor, Orenburg State University, Laser Biophysics Center, Orenburg, Russia.
- Kussainov K.** — Professor, Doctor of technical sciences, professor, Karaganda State University named after E.A.Buketov, Physical department.
- Makhabayeva A.T.** — MA student, Karaganda State University named after E.A.Buketov, Physical department.
- Manakov C.M.** — Associate professor, Candidate of phys.-mat. sciences, associate professor, Kazakh National University after al-Farabi, Physical department, Almaty.
- Mausynbaeva A.D.** — MA student, Karaganda State Technical University.
- Medetov N.A.** — PhD student, Candidate of phys.-math. sciences, Moscow Institute of Electronic Technology (Technical University), Moscow.
- Orlov D.I.** — Student, Moscow Institute of Electronic Technology (Technical University), Moscow.
- Portnov V.S.** — Head of Educational Department, Doctor of technical sciences, professor, Karaganda State technical university.

- 
- Russakova A.V.** — MA student, D.Serikbayev East Kazakhstan State Technical University, Ust-Kamenogorsk.
- Saulebekov A.O.** — Dean, Doctor of phys.-math. sciences, Karaganda State University named after E.A.Buketov, Physical department.
- Smirnov D.I.** — Postgraduate student, Moscow Institute of Electronic Technology (Technical University), Moscow.
- Tatkeeva G.G.** — Chair manager, Candidate of technical sciences, associate professor, Karaganda State Technical University.
- Tuleuova A.Sh.** — The undergraduate, Eurasian National University named after L.N.Gumilev.
- Turlybekova R.S.** — MA student, Karaganda State University named after E.A.Buketov, Physical department.
- Tursunbaeva A.K.** — Associate professor, Candidate of technical sciences, associate professor, Karaganda State Technical University, Karaganda.
- Tussupov A.J.** — System Engineer, Kazakhtelecom Zhambyl branch.
- Zhanabaev S.Zh.** — Professor, Doctor of phys.-math. sciences, Kazakh National University named after al-Farabi, Physical department, Almaty.

**2010 жылғы «Қарағанды университетінің хабаршысында»  
жарияланған мақалалардың көрсеткіші.  
«Физика» сериясы**

№ б.

**АЛҚАЛЫҚ БАЯНДАМАЛАР**

<i>Жаңабаев З.Ж., Гревцева Т.Ю., Данегұлова Т.Б., Манақов С.М.</i> Хаосты нанокұрылымды жартылай өткізгіштердегі оптикалық үдерістер.....	4	13
<i>Кучеренко М.Г.</i> Конфигурациялық параметрлері толқымалы композитті нанокұрылымдарда энергияның квазистатикалық тасымалдануы .....	4	4
<i>Құсаиынов Қ.</i> Импульстік технологиялар және нанокұрылымды материалдарды алу.....	4	24
<i>Сәулебеков А.О., Асылбекова С.Н., Махабаева А.Т., Тұрлыбекова Р.С.</i> Мультипольді-цилиндрлік өрістер мысалында зарядталған бөлшектер қозғалысының интегралдық-дифференциалдық теңдеуін шешу.....	4	33

**КОНДЕНСАЦИЯЛАНҒАН КҮЙДЕГІ  
ЗАТТАРДЫҢ ФИЗИКАСЫ**

<i>Архипов В.В., Құдусов А.С., Қамрикова А.А.</i> Де Бройль және Шредингер толқындық функцияларының қатынастары туралы .....	3	12
<i>Афанасьев Д.А., Ыбыраев Н.Х.</i> Мультикабатты ЛБ-қабыршақтарында 1,2-бензантраценнің АБФ-на температура мен магниттік өрістің әсері.....	1	3
<i>Әлиев Б.А.</i> Сәулеленген қатты полимерлердегі ішкі үйкеліс.....	3	7
<i>Әлиев Б.А.</i> Электрондық сәулеленудің кеуек кремнийдің фотолюминесценция спектріне әсері .....	3	3
<i>Балтабеков А.С., Дустаева А., Ким Л.М., Көкетайтегі Т.Ә.</i> Рекомбинация механизміне калий метафосфаты құрылысының әсері.....	4	45
<i>Балтабеков А.С., Көкетаев Т.Ә., Тулегұлов А.Д.</i> Әр түрлі модификациялы Курроль тұздарындағы рекомбинациялық процестер механизмдерінің ерекшеліктері.....	2	4
<i>Бижанова К.Б., Шүнкеев К.Ш.</i> КСІ кристалдары торы түйіндері арасында орналасқан галоген атомдарының жеңіл катион-гомолоттардың сапаларының өрісіндегі ассоциациясы .....	2	9
<i>Бижанова К.Б., Шүнкеев К.Ш.</i> Пластикалық және серпімді деформация әсерінен КСІ, КВr, КІ кристалдарында радиациялық Х <sub>3</sub> -орталықтарының пайда болу механизмі .....	2	17
<i>Жарекешев И.Х.</i> Кванттық нанокластерлердегі электронның толқындық функцияларын итеративтік есептеп шығару .....	2	29
<i>Жарекешев И.Х.</i> Спектралдық корреляцияларға арналған бөлу алгоритмі .....	1	9
<i>Жұмадилов Е.К., Мұрашова З.Ф.</i> GdCaFe <sub>2</sub> O <sub>5,5</sub> ферриттің электрофизикалық қасиеттері.....	3	19
<i>Жұмадилов Е.К., Мұрашова З.Ф.</i> YbMFe <sub>2</sub> O <sub>5,5</sub> (M – Mg, Ca, Sr, Ba) ферриттерінің электрофизикалық қасиеттері .....	2	24
<i>Мырзахмет М.К.</i> Екі бөлшекті Грин функциясы әдісімен экситон-фонондық өзара әрекет етуін зерттеу.....	3	23
<i>Прмантаева Б.А.</i> Протондардың глаубердің теориясы аймағында <sup>9</sup> Li ядросынан шашыратылуы.....	2	34
<i>Русакова А.В.</i> Жоғарғы энергияны ауыр иондармен сәулелендірудің әр түрлі материалдардың құрылымдарының өзгеруіне әсері.....	4	38
<i>Сәлкеева А.К., Ким Л.М., Тулегұлов А.Д., Тұрмұхамбетова Е.Т.</i> Құрылымдық су молекулаларының сілтілі металдар сульфаттарына әсерінің ерекшеліктері.....	1	14
<i>Смағұлов Ж.К.</i> Кремнезем бетінде орналасқан триплет күйлеріндегі молекулалардың өзара әрекеттесуі.....	2	39
<i>Таткеева Г.Г.</i> Көмір метан қатты қоспасының ыдырауы .....	4	50
<i>Тұрсынбаева Ә.К.</i> Тұтқыр ерітінді теориясының кейбір сұрақтары.....	4	60
<i>Юров В.М.</i> Нанокристалдардың беттік керілуі.....	4	66
<i>Юров В.М., Вертягина Е.Н., Бақтыбеков Қ.С., Ыбыраев Н.Х., Гученко С.А.</i> Алюминийді балқыту негізіндегі иондық-плазмалық қабыршақ.....	3	28
<i>Юров В.М., Гученко С.А., Ыбыраев Н.Х.</i> Құрғақ үйкеліс және қатты денелердің беттік энергиясы....	2	44

## ЖЫЛУ ФИЗИКАСЫ ЖӘНЕ ТЕОРИЯЛЫҚ ЖЫЛУ ТЕХНИКАСЫ

<i>Құсайынов Қ., Сақыпова С.Е., Айтпаева З.К., Осанова Д.А., Дүйсенбаева М.С.</i> Жылуалмасу аппараттар бетіндегі қақтар құрылымының ерекшеліктері.....	1	30
<i>Құсайынов Қ.Қ., Смақова Н.С. Омаров Н.Н.</i> Екі жағы жартылай сфералармен аяқталатын айналмалы цилиндрдің аэродинамикасын зерттеу.....	2	52
<i>Нүсіпбеков Б.Р.</i> Электрогидроимпульстік әдіспен құбырдың ішін сапалы түрде тазалау.....	1	20
<i>Саденова К.К.</i> Табиғи минералдардың микроқұрылымдық сипаттамаларына талдау жүргізу.....	1	25

## ТЕХНИКАЛЫҚ ФИЗИКА

<i>Балғабекетов Т.К.</i> Қазақстан Республикасы көлікпен қамтамасыз етілуі мен қолжетерлігінің кешендік көрсеткіштері.....	3	38
<i>Есіркеев Е.М.</i> MatLab + SIMULINK бағдарламасы бойынша жұмыс істейтін илек станының электр жабдықтарында жүретін физикалық үдерістердің үлгілерін жасау.....	2	57
<i>Ефименко С.А., Портнов В.С., Тұрсынбаева Ә.К., Маусымбаева А.Д.</i> Росс сүзгілері арқылы мыс кендерінің рентгенорадиометрикалық талдауы.....	2	64
<i>Закиев Д.М., Амочаева Г.П.</i> Саран қаласының абоненттік қызмет көрсету желісін жетілдіру.....	3	43
<i>Ищанова Ж.К., Амочаева Г.П.</i> Цифрлық дабылдардың таратылу сапасына дыбыс кодектерінің әсер етуін зерттеу.....	3	49
<i>Құсайынов Қ., Сақыпова С.Е., Нүсіпбеков Б.Р., Хасенов А.К.</i> Магнус эффектісіне негізделген желқозғалтқыштың зертханалық моделін құру.....	1	36
<i>Құсайынов Қ., Сақыпова С.Е., Омаров Н.Н.</i> Көлденең қималы айналмалы элементті желқозғалтқыштарының қарқындылығын талдау.....	1	41
<i>Маусымбаева Ә.Д., Портнов В.С.</i> Барлау геофизикасының энтропийлі модельдері.....	4	84
<i>Нүсіпбеков Б.Р., Исембергенов Н.Т.</i> Электр энергиясын өндіруге арналған аз айналымды генераторларды жасау.....	1	46
<i>Тұлеуова А.Ш., Бейсенби М.А., Ким Е.Р.</i> Жасанды Жер серігі үлгісіндегі жоғары робастық тұрақтылық әлеуеті бар басқару жүйесін әзірлеу.....	4	102
<i>Тұрсынбаева Ә.К.</i> Үйінді сілтілеу кезіндегі бөліктердің тығыздалынуы.....	2	69
<i>Юров В.М., Гученко С.А., Ыбыраев Н.Х.</i> Технологиялық параметрлердің иондық-плазмалық композициялық қабыршақтардың қасиеттеріне әсері.....	4	95

## ФИЗИКАНЫҢ ӘДІСТЕМЕСІ

<i>Арынгазин Қ.М., Васильева И.Ф.</i> Теориялық физиканы әдіснамалық құру мәселесі.....	3	56
<i>Гладков В.Е., Ли Е.Л.</i> «Тұрақты электр тоғы» тақырыбының мысалында қазіргі білім беру технологиялар элементтерін қолдану негізінде физиканы оқыту нәтижелігін жоғарлату.....	2	75
<i>Гладков В.Е., Туребаева А.Е.</i> «Механикалық жұмыс. Энергияның сақталу заңы» тақырыбының мысалында кредиттік жүйенің оқыту элементтерін мектепте қолдану.....	2	79
<i>Ермаганбетов Қ.Т., Чиркова Л.В.</i> Техника физикасы бакалаврларының дайындауда шығармашылық дағдыларын қалыптастыру.....	1	54
<i>Ильина Л.Ф., Тәжібаева Д.К.</i> Магниттік эффектерді зерттегенде инновациондық технологияларды қолдану.....	3	62
<i>Маханов Қ.М.</i> Эксперименттік берілгендерге өңдеу және талдау жүргізу үшін LabVIEW графикалық программалау ортасын қолдану.....	1	59

## АСПАПТАР ЖӘНЕ ЭКСПЕРИМЕНТ ТЕХНИКАЛАРЫ

<i>Карташов Д.А., Медетов Н.А., Смирнов Д.И., Орлов Р.С.</i> Рентгендік рефлектограммаларының компьютерлік есептеу өнімділігінің артуы.....	4	72
<i>Тусіпов А.Д.</i> Кванттық нүктелердегі жартылай оптикалық күшейткіштерге арналған поляризациялық таратушылардың сұлбасы.....	4	79

**МЕРЕЙТОЙ ИЕЛЕРІ**

Педагогика ғылымдарының докторы, профессор, Қазақстан Педагогика ғылымдары академиясының толық мүшесі Қ.М. Арынғазин 75 жасқа толуына орай.....	4	109
Радиофизика және электроника кафедрасының профессоры физика-математика ғылымдарының кандидаты, доцент Қ.Т. Ермағанбетов Е.А.Бөкетов атындағы ҚарМУ-дағы ғылыми-ұстаздық іс-әрекетіне 50 жыл толуына орай.....	4	110

**Указатель статей, опубликованных  
в «Вестнике Карагандинского университета» в 2010 году.  
Серия «Физика»**

№ с.

**ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ**

<i>Жанабаев З.Ж., Гревцева Т.Ю., Данегулова Т.Б., Манаков С.М.</i> Оптические процессы в хаотически наноструктурированных полупроводниках .....	4	13
<i>Кусаиынов К.</i> Импульсные технологии и получение наноструктурированных материалов .....	4	24
<i>Кучеренко М.Г.</i> Квазистатический перенос энергии в композитных наноструктурах с флуктуирующими конфигурационными параметрами .....	4	4
<i>Саулебеков А.О., Асылбекова С.Н., Махабаева А.Т., Турлыбекова Р.С.</i> Решение интегро-дифференциального уравнения движения заряженных частиц на примере мультипольно-цилиндрического поля .....	4	33

**ФИЗИКА  
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ**

<i>Алиев Б.А.</i> Влияние электронного облучения на спектр фотолюминесценции пористого кремния .....	3	3
<i>Алиев Б.А.</i> Внутреннее трение в облученных твердых полимерах .....	3	7
<i>Архипов В.В., Кудусов А.С., Камрикова А.А.</i> О соотношении волновых функций де Бройля и Шредингера .....	3	12
<i>Афанасьев Д.А., Ибраев Н.Х.</i> Влияние температуры и магнитного поля на АЗФ 1,2-бензантрацена в мультислойных ЛБ-пленках .....	1	3
<i>Балтабеков А.С., Дустаева А., Ким Л.М., Кокетайтеги Т.А.</i> Влияние строения метафосфата калия на механизм рекомбинации .....	4	45
<i>Балтабеков А.С., Кукетаев Т.А., Тулегулов А.Д.</i> Особенности механизмов рекомбинационных процессов в солях Курроля с различными модификациями .....	2	4
<i>Бижанова К.Б., Шункеев К.Ш.</i> Ассоциация междоузельных атомов галогена в кристаллах КСl в поле примеси легких катионов-гомологов .....	2	9
<i>Бижанова К.Б., Шункеев К.Ш.</i> Механизмы радиационного создания X <sub>3</sub> -центров в кристаллах КСl, КBr и KI при пластической и упругой деформации .....	2	17
<i>Zharekeshiev I.Kh.</i> Iterative Calculation of Electron Wave Functions in Quantum Nanoclusters .....	2	29
<i>Жарекешев И.Х.</i> Алгоритм деления для спектральных корреляций .....	1	9
<i>Жумадилов Е.К., Мурашова З.Ф.</i> Электрофизические свойства ферритов YbMFe <sub>2</sub> O <sub>5,5</sub> (M — Mg, Ca, Sr, Ba) .....	2	24
<i>Жумадилов Е.К., Мурашова З.Ф.</i> Электрофизические свойства феррита GdCaFe <sub>2</sub> O <sub>5,5</sub> .....	3	19
<i>Мырзахмет М.К.</i> Исследование экситон-фононного взаимодействия методом двухчастичных функций Грина .....	3	23
<i>Прмантаева Б.А.</i> Упругое рассеяние протонов на <sup>9</sup> Li в рамках глауберовской теории .....	2	34
<i>Русакова А.В.</i> Влияние облучения тяжелыми ионами высоких энергий на структурные изменения различных материалов .....	4	38
<i>Салькеева А.К., Ким Л.М., Тулегулов А.Д., Турмухамбетова Е.Т.</i> Особенности влияния молекул структурной воды в сульфатах щелочных металлов .....	1	14
<i>Смагулов Ж.К.</i> Бимолекулярные процессы взаимодействия триплетных молекул на поверхности кремнезема .....	2	39
<i>Таткеева Г.Г.</i> Распад твердого раствора углеметана .....	4	50
<i>Турсунбаева А.К.</i> Некоторые вопросы теории вязкости растворов .....	4	60
<i>Юров В.М.</i> Поверхностное натяжение нанокристаллов .....	4	66
<i>Юров В.М., Вертягина Е.Н., Бактыбеков К.С., Ибраев Н.Х., Гученко С.А.</i> Ионно-плазменные покрытия на основе сплавов алюминия .....	3	28
<i>Юров В.М., Гученко С.А., Ибраев Н.Х.</i> Сухое трение и поверхностная энергия твердых тел .....	2	44

## ТЕПЛОФИЗИКА И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ТЕПЛОТЕХНИКА

<i>Нусупбеков Б.Р.</i> Качественная оценка эффективности влияния электрогидроимпульсного способа очистки поверхности .....	1	20
<i>Саденова К.К.</i> Анализ микроструктурных характеристик природных минералов .....	1	25
<i>Кусаиынов К., Сакипова С.Е., Айтпаева З.К., Оспанова Д.А., Дуйсенбаева М.С.</i> Особенности структуры накипных отложений на поверхностях теплообменных аппаратов .....	1	30
<i>Кусаиынов К.К., Смакова Н.С., Омаров Н.Н.</i> Исследование аэродинамики вращающегося тела с округленными торцами .....	2	52

## ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

<i>Балгабеков Т.К.</i> Показатели транспортной обеспеченности и доступности Республики Казахстан....	3	38
<i>Есиркеев Е.М.</i> Моделирование физических процессов электрооборудования прокатных станов в программе MatLab+SIMULINK.....	2	57
<i>Ефименко С.А., Портнов В.С., Турсунбаева А.К., Маусымбаева А.Д.</i> Рентгенорадиометрический анализ медных руд фильтрами Росса.....	2	64
<i>Закиев Д.М., Амочаева Г.П.</i> Модернизации сетей абонентского доступа города Сарани .....	3	43
<i>Ицанова Ж.К., Амочаева Г.П.</i> Исследование влияния речевых кодеков на качество передачи цифровых сигналов .....	3	49
<i>Кусаиынов К., Сакипова С.Е., Нусупбеков Б.Р., Хасенов А.К.</i> Создание действующей лабораторной модели ветродвигателя на основе эффекта Магнуса.....	1	36
<i>Кусаиынов К., Сакипова С.Е., Омаров Н.Н.</i> Анализ эффективности ветродвигателей с цилиндрическими элементами переменного сечения.....	1	41
<i>Маусымбаева А.Д., Портнов В.С.</i> Энтропийные модели в разведочной геофизике .....	4	84
<i>Нусупбеков Б.Р., Исембергенев Н.Т.</i> Создание малооборотистого безредукторного ветроэнергетического источника электропитания.....	1	46
<i>Тулеуова А.Ш., Бейсенби М.А., Ким Е.Р.</i> Разработка системы управления с повышенным потенциалом робастной устойчивости на примере искусственного спутника Земли .....	4	102
<i>Турсунбаева А.К.</i> Уплотнение частиц при кучном выщелачивании .....	2	69
<i>Юров В.М., Гученко С.А., Ибраев Н.Х.</i> Влияние технологических параметров на свойства ионно-плазменных композиционных покрытий .....	4	95

## МЕТОДИКА ФИЗИКИ

<i>Ермаганбетов К.Т., Чиркова Л.В.</i> Элементы креативного образования при подготовке бакалавров технической физики .....	1	54
<i>Маханов К.М.</i> Использование графической программной среды LabVIEW при анализе и обработке экспериментальных данных.....	1	59
<i>Гладков В.Е., Ли Е.Л.</i> Повышение эффективности обучения физике на основе использования элементов современных образовательных технологий на примере темы «Постоянный электрический ток» .....	2	75
<i>Гладков В.Е., Туребаева А.Е.</i> Использование элементов кредитной системы обучения в школе на примере темы «Механическая работа. Закон сохранения энергии» .....	2	79
<i>Арынгазин К.М., Васильева И.Ф.</i> Методологические проблемы построения теоретической физики ..	3	56
<i>Ильина Л.Ф., Тажобаева Д.К.</i> Использование инновационных технологий при изучении магнитных явлений .....	3	62

## ПРИБОРЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

<i>Карташов Д.А., Медетов Н.А., Смирнов Д.И., Орлов Р.С.</i> Увеличение производительности компьютерных вычислений рентгеновских рефлектограмм .....	4	72
<i>Тусупов А.Д.</i> Схема поляризационного разнесения для полупроводниковых оптических усилителей на квантовых точках .....	4	79

---

**НАШИ ЮБИЛЯРЫ**

К 50-летию научно-педагогической деятельности в КарГУ им. Е.А.Букетова профессора кафедры радиофизики и электроники кандидата физико-математических наук, доцента К.Т.Ермаганбетова.....	4	110
К 75-летию со дня рождения доктора педагогических наук, профессора, действительного члена Академии педагогических наук Казахстана К.М.Арынгазина.....	4	109