

ҚАРАҒАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ

ВЕСТНИК

КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

ISSN 0142-0843

ФИЗИКА сериясы
№ 1(65)/2012
Серия ФИЗИКА

Қаңтар–ақпан–наурыз
1996 жылдан бастап шығады
Жылына 4 рет шығады

Январь–февраль–март
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 Х.Б.Омаров, д-р техн. наук
Ответственный секретарь Г.Ю.Аманбаева, д-р филол. наук

Серияның редакция алқасы — Редакционная коллегия серии

К.К.Кусайынов,	редактор д-р техн. наук;
Т.А.Кокетайтеги,	д-р физ.-мат. наук;
Н.Х.Ибраев,	д-р физ.-мат. наук;
А.О.Саулебеков,	д-р физ.-мат. наук;
Л.М.Ким,	д-р физ.-мат. наук
К.М.Арынгазин,	д-р пед. наук;
И.В.Брейдо,	д-р техн. наук;
С.Д.Джуманов,	д-р физ.-мат. наук (Узбекистан);
М.М.Кидибаев,	д-р физ.-мат. наук (Кыргызстан);
З.Ж.Жанабаев,	д-р физ.-мат. наук;
Г.В.Климушева,	д-р физ.-мат. наук (Украина);
С.А.Кумеков,	д-р физ.-мат. наук;
В.М.Лисицын,	д-р физ.-мат. наук (Россия);
И.А.Огородников,	д-р физ.-мат. наук (Россия);
Г.И.Пилипенко,	д-р физ.-мат. наук (Россия);
С.В.Плотников,	д-р физ.-мат. наук;
Л.А.Пунг,	д-р физ.-мат. наук (Эстония);
А.Ж.Турмухамбетов,	д-р физ.-мат. наук;
К.Ш.Шункеев,	д-р физ.-мат. наук;
Л.В.Чиркова,	ответственный секретарь канд. техн. наук, доцент

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. Сайт: <http://www.ksu.kz>

Редакторы *Ж.Т.Нұрмұханова*
Редактор *И.Д.Рожнова*
Техн. редактор *Д.Н.Муртазина*

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

Басуға 26.03.2012 ж. қол қойылды.
Пішімі 60×84 1/8.
Офсеттік қағазы.
Көлемі 12,25 б.т.
Таралымы 300 дана.
Бағасы келісім бойынша.
Тапсырыс № 750.

Подписано в печать 26.03.2012 г.
Формат 60×84 1/8.
Бумага офсетная.
Объем 12,25 п.л. Тираж 300 экз.
Цена договорная. Заказ № 750.

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

© Карагандинский государственный университет, 2012

Зарегистрирован Министерством культуры, информации и общественного согласия Республики Казахстан.
Регистрационное свидетельство № 1131–Ж от 10.03.2000 г.

МАЗМҰНЫ

КОНДЕНСАЦИЯЛАНҒАН КҮЙДІҢ ФИЗИКАСЫ

<i>Афанасьев Д.А., Ибраев Н.Х.</i> Триплет-триплеттік аннигиляцияның триплеттік деңгейлерінің біртекті кеңеюінің магниттік өрісіне әсері.....	4
<i>Даулетбекова А.К., Абдрахметова А.А., Касымбекова Р.Н.</i> Импульсті спектроскопия әдісімен құрамында оттегісі бар LiF кристалдарының катодолуминесценциясын өлшеу.....	11
<i>Жарекешев И.Х.</i> Магниттік ағынымен бақыланып, металл-диэлектрик өткеліндегі сыналу ансамблінің арасындағы кроссовер.....	20
<i>Кубенова М.М., Ибраев Н.Х.</i> Анодталған алюминий кеуектеріндегі триплеттік электрондық козулардың мигмиграциясы.....	27
<i>Кумахов М.А.</i> Қуыс дөңгелек шыны сакинада зарядталған бөлшектердің көпретті бұрылу эффектісі.....	33
<i>Кумахов М.А., Тегеев Р.И.</i> Қуыс дөңгелек шыны сакинада электрондар ағынын көпретті бұруға арналған эксперименттер.....	36
<i>Сергеев Д.М., Шункеев К.Ш.</i> Әлсіз байланыстардағы джозефсон тогының 4e-транспорти және ток-фаза тәуелділігінің ангармонизмі.....	38
<i>Старостенков М.Д., Захаров П.В., Медведев Н.Н., Дёмина И.А., Попова Г.В.</i> Масса орынауыстыруының жылдамдығы түйінаралық атоммен Ni-Al биметалының шекара үлгісінде сәйкессіз орналасуына дейінгі арақашықтыққа тәуелділігін зерттеу.....	43
<i>Юров В.М., Завацкая О.Н., Гученко С.А.</i> Композициялық бүркемелердің беттік керілу мен құрылымы.....	49

АСПАПТАР ЖӘНЕ ЭКСПЕРИМЕНТ ТЕХНИКАЛАРЫ

<i>Ахметова Г.К., Хасенов А.К., Нусипбеков Б.Р.</i> Бағалы компонентті материалдарды электроимпульсті тәсілмен бөлшектеу.....	58
<i>Қусайынов К., Сатыбалдин А.Ж., Хасенов А.К., Тургунов М.М., Мамирбаев Д.</i> Жоғары тұтқырлы көмірсутекті шикізаттың физика-химиялық құрамына электрогидроимпульстік разрядтың әсерін зерттеу.....	62

ТЕХНИКАЛЫҚ ФИЗИКА

<i>Портнов В.С., Турсунбаева А.К., Камаров Р.К., Маусымбаева А.Д.</i> Қазақстанның темір кенді кен орындарының геофизикалық сынақтан өткізудің қазіргі мәселелері.....	68
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

<i>Афанасьев Д.А., Ибраев Н.Х.</i> Влияние магнитного поля на триплет-триплетную аннигиляцию при неоднородном уширении триплетных уровней.....	4
<i>Даулетбекова А.К., Абдрахметова А.А., Касымбекова Р.Н.</i> Измерение катодолуминесценции кислородосодержащих кристаллов LiF с помощью импульсной спектроскопии.....	11
<i>Жарекешев И.Х.</i> Кроссовер между критическими ансамблями на переходе металл-диэлектрик, управляемый магнитным потоком.....	20
<i>Кубенова М.М., Ибраев Н.Х.</i> Влияние температуры и магнитного поля на замедленную флуоресценцию антрацена в порах оксида алюминия.....	27
<i>Кумахов М.А.</i> Эффект многократного бесконтактного поворота заряженных частиц в полом круглом стеклянном кольце.....	33
<i>Кумахов М.А., Тегеев Р.И.</i> Эксперименты по многократному повороту электронных пучков в полом круглом кольце.....	36
<i>Sergeyev D.M., Shunkeyev K.Sh.</i> 4e-transport of Josephson current in weak links and anharmonic dependence by a current-phase.....	38
<i>Старостенков М.Д., Захаров П.В., Медведев Н.Н., Дёмина И.А., Попова Г.В.</i> Исследование зависимости скорости массопереноса от расстояния между межзельным атомом и дислокацией несоответствия на модельной границе биметалла Ni-Al.....	43
<i>Юров В.М., Завацкая О.Н., Гученко С.А.</i> Структура и поверхностное натяжение композиционных покрытий.....	49

ТЕПЛОФИЗИКА И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ТЕПЛОТЕХНИКА

<i>Ахметова Г.К., Хасенов А.К., Нусипбеков Б.Р.</i> Дробление материалов с ценными компонентами электроимпульсным методом.....	58
<i>Қусайынов К., Сатыбалдин А.Ж., Хасенов А.К., Тургунов М.М., Мамирбаев Д.</i> Исследование влияния электрогидроимпульсного разряда на физико-химические свойства высоковязкого углеводородного сырья.....	62

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

<i>Портнов В.С., Турсунбаева А.К., Камаров Р.К., Маусымбаева А.Д.</i> Современные проблемы геофизического опробования железорудных месторождений Казахстана.....	68
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<i>Юров В.М.</i> Металдардың беттік керілуі толмен тұрақтысы	79	<i>Юров В.М.</i> Поверхностное натяжение и постоянная Толмена металлов	79
ФИЗИКАНЫҢ ӘДІСТЕМЕСІ		МЕТОДИКА ФИЗИКИ	
<i>Жетписбаева Б.А., Шайхызада Ж.Г., Саликбаева Т.Ш.</i> Көптілді білім беруде ағылшын тілінде физикадан сабақ берудің кейбір аспектілері	89	<i>Zhetpisbayeva B.A., Shaikhyzada Zh.G., Salikbayeva T.Sh.</i> Some aspect of teaching Physics in English within the framework of multilingual education	89
ПЕРСОНАЛИИ		ПЕРСОНАЛИИ	
<i>Кумахов М.А.</i>	95	<i>Кумахов М.А.</i>	95
АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР	97	СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	97

КОНДЕНСАЦИЯ ЛАНҒАН КҮЙДІҢ ФИЗИКАСЫ ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.37

Д.А.Афанасьев, Н.Х.Ибраев

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: niazibraev@mail.ru)

Влияние магнитного поля на триплет-триплетную аннигиляцию при неоднородном уширении триплетных уровней

В работе приведены результаты исследования триплет-триплетной аннигиляции в смешанных пленках Ленгмюра-Блоджетт 7-децилокси-3-(4'-этоксифенил)кумарина и пальмитиновой кислоты. Были получены пленки с количеством слоев 10, 2 и 1, концентрация молекул люминофора составляла 33 моль %. Исследование влияния температуры на замедленную флуоресценцию молекул кумаринового красителя показало наличие термической активации процесса ТТА вследствие неоднородного уширения триплетных уровней энергии. Отмечено, что влияние внешнего магнитного поля на интенсивность АЗФ различно для пленок с разным количеством слоев в пленке. Определено, что наблюдается взаимосвязь между процессами уширения триплетных уровней энергии кумаринового красителя и магнитным эффектом в данных пленках. Временная зависимость магнитного эффекта связана с доминированием вклада в процесс ТТА кластеров с упорядоченным или хаотичным распределением молекул.

Ключевые слова: триплет-триплетная аннигиляция, пленки Ленгмюра-Блоджетт, люминофор, замедленная флуоресценция, магнитный эффект, кластеры.

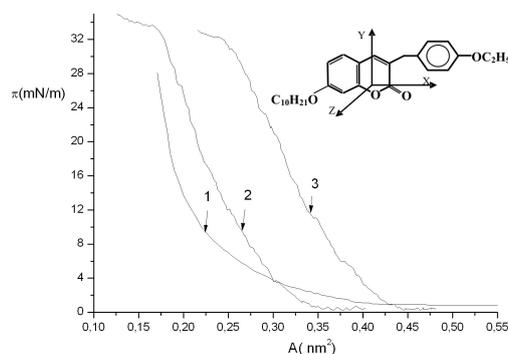
Триплет-триплетная аннигиляция (ТТА) в молекулярных кристаллах, жидкостях и аморфных материалах достаточно хорошо изучена [1, 2]. При высоких концентрациях возбужденных частиц ТТА является основным каналом дезактивации триплетных состояний. ТТА может оказывать существенное влияние на эффективность работы преобразователей солнечной энергии [3], электрофосфоресцентных светоизлучающих устройств [4]. Поэтому так важно изучение особенностей ТТА в тонких органических пленках.

Влияние магнитного поля на аннигиляцию мигрирующих экситонов и диффузионно перемещающихся триплетных молекул в кристаллах и жидкостях подробно исследованы и обсуждены в работах Меррифилда, Суны, Аткинса и Эванса [5–7]. В [4, 8] показано наличие магнито-полевой модуляции электролюминесценции в органических светоизлучающих устройствах. Влияние структурного беспорядка в тонких пленках на свойства ТТА рассмотрено в [9]. Рассматривая магнитную модуляцию аннигиляционной флуоресценции модельной системы на основе модели Меррифилда, авторы получили выражения для оценки полной вероятности ТТА.

В [10] изучалась аннигиляция триплетных экситонов в смешанных пленках Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) неамфифильных ароматических молекул типа антрацена и стеариновой кислоты. Наблюдаемая неэкспоненциальная кинетика затухания аннигиляционной замедленной флуоресценции (АЗФ) хорошо описывалась комбинацией формально-кинетической [11] и перколяционной [12] моделей. Было предположено, что пленки ЛБ ароматических молекул неоднородны по структуре и состоят из микрористаллических и перколяционных кластеров. Температурные исследования [13, 14] показали, что из-за неоднородности структуры пленок наблюдается разброс высот триплетных уровней молекул и это влияет на эффективность миграции триплетных экситонов. Исследования в магнитных полях [14, 15] показали различия магнитного эффекта в зависимости от числа слоев, температуры и времени регистрации сигнала аннигиляционной замедленной флуоресценции.

В настоящей работе представлены результаты исследований влияния магнитного поля и температуры на триплет-триплетную аннигиляцию в твердых ЛБ пленках амфифильного кумаринового красителя. В отличие от пленок неамфифильных ароматических молекул ЛБ пленки кумарина имеют хорошо выраженную пространственную анизотропию. В этой связи ожидаются новые проявления магнитного эффекта в твердых органических материалах.

В качестве объектов исследования использовались смешанные тонкие пленки, полученные по технологии ЛБ, состоящие из молекул пальмитиновой кислоты и амфифильного кумаринового красителя. Структурная формула 7-децилокси-3(4'-этоксифенил)-кумарина показана на вставке рисунка 1.



1 — пальмитиновая кислота; 2 — кумариновый краситель: пальмитиновая кислота (33:67 моль %); 3 — кумариновый краситель. На вставке: структурная формула амфифильного кумаринового красителя

Рисунок 1. Изотермы сжатия монослоев

Твердые смешанные пленки кумаринового красителя и пальмитиновой кислоты были получены методом Ленгмюра-Блоджетт [16]. Мономолекулярные пленки были сформированы на поверхности раздела вода/воздух в ленгмюровской ванне. Использовалась бидистиллированная, деионизованная вода. Поверхностное натяжение воды составляло 72,8 мН/м при рН=5,6 и температуре 17°C. На водную субфазу наносился двухкомпонентный раствор красителя и пальмитиновой кислоты в хлороформе. Изотермы сжатия монослоев измерялись при температуре 20°C. Перенос монослоев на подложки из нелюминесцирующего кварца осуществлялся вертикальным методом по *X* (монослойная) и *Y* типам (2- и 10-слойные) при давлениях переноса $\pi_{\text{пер}}=30$ мН/м и скорости движения пластинки через монослой 0,02 мм/с. Толщина пленок составляла 1, 2 и 10 монослоев. Концентрация молекул красителя по отношению к пальмитиновой кислоте в пленке составляла 33 моль%. Средний коэффициент переноса монослоя на твердую подложку был равен $k_{\text{пер}}=0,94$.

Фотовозбуждение образцов производилось третьей гармоникой неодимового лазера LCS-DTL-374QT ($\lambda_{\text{ген}}=355$ нм, $\tau=7$ нс, $E=5$ мкДж). Регистрация спектрально-кинетических характеристик осуществлялась в режиме счета фотонов. Регистрация интенсивности (*I*) свечения производилась через 10 мкс после выключения возбуждающего света. На каждом временном интервале происходило накопление сигнала в виде числа электронных импульсов, пришедших с фотоэлектронного умножителя. Для получения удовлетворительного сигнала кинетики с образца производилось суммирование сигнала не менее 500 накоплений, в среднем производилось накопление 1000 импульсов. Температура образцов при измерениях варьировалась в диапазоне $T=100\text{--}300$ К, напряженность внешнего магнитного поля — в диапазоне $H = 0\text{--}0,56$ Тл. Для проведения измерений при разных температурах исследуемый образец помещался в вакуумируемый оптический криостат. Контроль температуры производился при помощи медь-константановой термодпары.

Величина магнитного эффекта (МЭ) оценивалась по относительному изменению интенсивности свечения в магнитном поле (МП) и в отсутствие поля по формуле:

$$g(B) = \frac{I_B - I_0}{I_0} * 100\%, \quad (1)$$

где I_B и I_0 — интенсивности ТГА в поле и без поля соответственно.

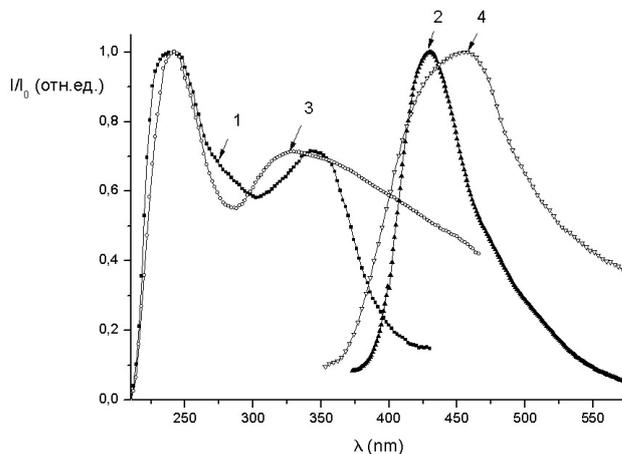
При проведении магнитных измерений применялась следующая методика: при заданном значении индукции магнитного поля сначала производилось измерение сигнала от 5 до 7 раз, затем сум-

мирование сигнала и вычисление дисперсии значений. Далее применялся критерий Стьюдента. Определенная таким образом ошибка измерения составила 2 %.

Для изучения состояния монослоев на поверхности воды были измерены кривые зависимости поверхностного давления монослоя (π) от молекулярной площади (A). π - A -изотермы монослоев пальмитиновой кислоты, кумаринового красителя и их смеси представлены на рисунке 1. Кривая 1 представляет собой типичную изотерму сжатия для жирных кислот. Изотерма чистого красителя (кривая 2) показывает, что монослой амфифильного кумарина находится в жидком состоянии. При давлении, близком к давлению коллапса ($\pi=28-32$ мН/м), монослой переходит в более конденсированное состояние с удельной молекулярной площадью $A = 28 \pm 5 \text{ \AA}^2$, которая близка к расчетному значению $A_{\text{расч}} = 33,6 \text{ \AA}^2$, когда плоскость фрагмента молекулы, состоящего из бензольного кольца и группы OC_2H_5 (этоксифениловая часть), расположена параллельно водной поверхности, а остальная часть молекулы ориентирована в газовой фазе под некоторым углом. Величина $A_{\text{расч}}$ была оценена из геометрических размеров (с учетом вандерваальсовых радиусов атомов) молекулы кумаринового красителя в вакууме методом молекулярной механики (ММ2).

Кривая сжатия смешанного монослоя (кривая 2) близка по форме к изотерме красителя. Однако характеризуется меньшими значениями площади, приходящейся на молекулу в пределах монослоя. Оценка молекулярной площади при экстраполяции кривой сжатия на нулевое давление дает $A \approx 25 \text{ \AA}^2$. Полученное значение свидетельствует о формировании плотноупакованного монослоя на поверхности раздела фаз, в котором сохраняется такая же ориентация молекулы люминофора, что и в индивидуальном монослое кумаринового красителя.

На рисунке 2 приведены спектры поглощения и быстрой флуоресценции кумаринового красителя в спирте с концентрацией 10^{-5} моль/л (кривая 1, 3) и в ЛБ пленке с концентрацией красителя $C = 33$ моль% (кривые 2, 4). Из рисунка видно, что спектр поглощения этанольного раствора красителя содержит два максимума на 240 и 345 нм. В спектре поглощения ЛБ пленки также наблюдаются два максимума поглощения. В ЛБ пленке длинноволновый пик испытывает гипсохромный сдвиг на 25 нм, а коротковолновый пик не испытывает значительных сдвигов. Спектр флуоресценции раствора имеет один максимум на длине волны 445 нм. Максимум спектра флуоресценции ЛБ пленки сдвинут в длинноволновую сторону на 20 нм. Полученные спектры поглощения и флуоресценции кумаринового красителя идентичны спектральным данным родственных химических соединений [17, 18].



Концентрация красителя в этаноле — 10^{-5} моль/л, в ЛБ пленке — 33 моль %

Рисунок 2. Спектры поглощения (1, 3) и флуоресценции (2, 4) кумаринового красителя в этаноле (1, 2) и ЛБ пленке (3, 4)

Для установления пространственной геометрии молекул красителя в монослое на поверхности подложки были проведены измерения поляризации полосы поглощения и квантовохимические расчеты. Оптимизация геометрии молекулы красителя в силовом поле ММ+ показала, что атомы кумаринового ядра и этоксифенильной части молекулы расположены в одной плоскости и не испытывают значительных отклонений от этой плоскости. Расчет величины уровней энергии основного и возбужденных электронных состояний, дипольных моментов переходов молекулы красителя производился в

приближении Паризера-Парра-Поппла с учетом конфигурационных взаимодействий. Полученные значения энергий нижних возбужденных синглетного $E_S = 3,51$ эВ (353 нм) и триплетного состояний $E_T = 2,35$ эВ (528 нм) хорошо согласуются с экспериментальным результатом. Величина $S-T$ расщепления имеет невысокое значение $E_{S-T} = 1,16$ эВ, по сравнению с расщеплением, существующим для молекул ароматических углеводородов, и хорошо согласуется с данными по $S-T$ расщеплению, приведенными для кислородсодержащих молекул [19]. Изменения торсионного угла между кумариновым ядром молекулы и ее этоксифенильной частью приводят к незначительным изменениям величины синглетного уровня энергии и более значительным изменениям величины триплетного уровня T_1 .

Из расчетов следует, что электронный переход из основного состояния в первое возбужденное синглетное состояние ($S_0 \rightarrow S_1$) поляризован вдоль молекулярной оси X . Изменения ориентации подложки с ЛБ слоем относительно линейно-поляризованного света показали, что величина оптической плотности поглощения на длине волны 350 нм имеет максимальное значение при перпендикулярном расположении оси X относительно плоскости подложки. С учетом этого на рисунке 3 схематически показано расположение молекул кумаринового красителя и пальмитиновой кислоты в ЛБ слое.

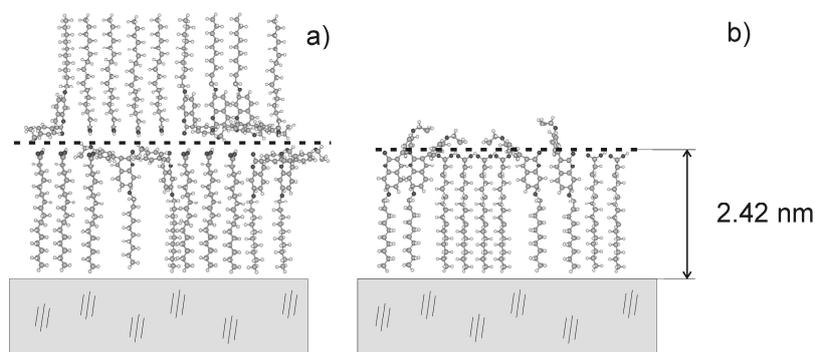


Рисунок 3. Схематическое изображение монослойной (а) и двухслойной (б) ЛБ пленок

При возбуждении импульсами лазера ЛБ пленок кумаринового красителя при $T = 100$ К наблюдалась замедленная флуоресценция ($\lambda_{\max} = 460$ нм) и фосфоресценция ($\lambda_{\max} = 530$ нм). В [17] для близкого по структуре кумаринового красителя наблюдалась фосфоресценция с максимумом 520–530 нм.

Наблюдаемая замедленная флуоресценция возникает в результате аннигиляции мигрирующих триплетных экситонов



Аннигиляционная замедленная флуоресценция (АЗФ) имеет место и для обескислороженных этанольных растворов красителя.

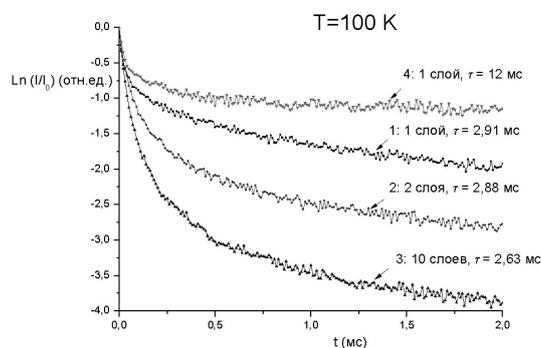


Рисунок 4. Кинетика затухания интенсивности АЗФ (1–3) и фосфоресценции (4) ЛБ пленок кумарина, $T = 100$ К

Кинетика затухания АЗФ ЛБ пленки имеет неэкспоненциальный вид (рис. 4). В выбранном интервале температур начальная часть кинетических кривых ($t < 0,5$ мс) аппроксимируется степенной

функцией, а долговременная — экспонентой. Для однослойной пленки степенной коэффициент n меняется от 0,3 до 1,0 в диапазоне температур от 100 К до 220 К. Для двухслойной пленки показатель n изменяется в диапазоне от 0,6 до 1,0 в том же температурном интервале. Время жизни, вычисленное по экспоненциальной части кинетики затухания АЗФ, составляет 2,91, 2,88, 2,63 мс для 1-, 2- и 10-слойных пленок соответственно. Длительность фосфоресценции равна 12 мс.

В [10, 13] было показано, что в ЛБ пленках имеется разброс энергии T -уровней. Это происходит из-за различного окружения триплетных молекул. Уширение триплетных уровней энергии требует термической активации миграции триплетного экситона и проявляется в температурной зависимости интенсивности АЗФ. На рисунке 5 показаны зависимости интенсивности АЗФ (кривые 1–3) и фосфоресценции (кривая 4) ЛБ пленок кумаринового красителя от температуры. Интенсивность фосфоресценции экспоненциально падает с ростом температуры. Температурная зависимость интенсивности АЗФ для всех пленок имеет два максимума. Первый максимум приходится на интервал $T = 115–125$ К, а второй — на $T = 200–220$ К. Заметно некоторое различие в величине и форме максимумов интенсивности в различных интервалах. Наличие двух максимумов в температурной зависимости АЗФ свидетельствует о существовании в пленках двух типов ловушек триплетной энергии с различной глубиной залегания.

Исследование влияния магнитного поля на кинетику АЗФ ЛБ пленок кумарина проводилось при разных температурах. Оценка магнитного эффекта $g(B)$ осуществлялась по измерениям интенсивности свечения через разные отрезки времени после возбуждения.

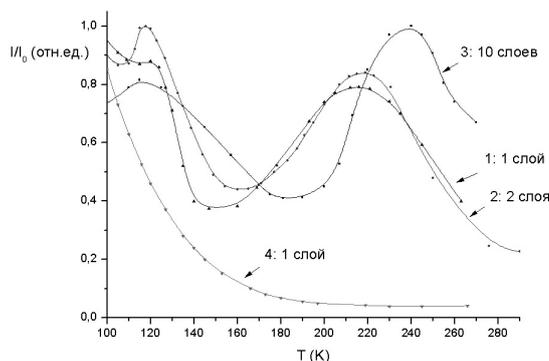


Рисунок 5. Зависимость интенсивности АЗФ (1–3) и фосфоресценции (4) ЛБ пленок кумарина от температуры

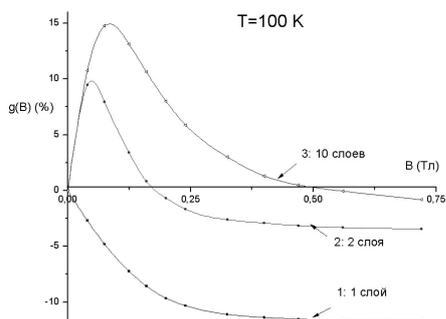


Рисунок 6. Влияние магнитного поля на АЗФ ЛБ пленок кумаринового красителя при температуре 100 К

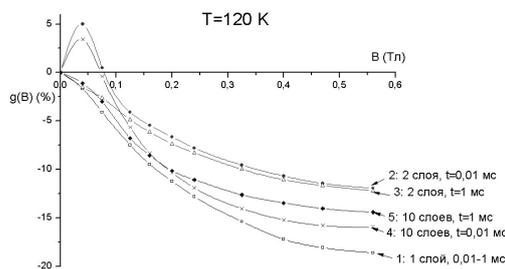


Рисунок 7. Временная зависимость магнитного эффекта

Кривые магнитного эффекта для ЛБ пленок при температуре 100 К представлены на рисунке 6. Вид зависимости величины $g(B)$ от индукции магнитного поля B для 2- и 10-слойных пленок примерно одинаков (кривые 2, 3) и характерен для кристаллов [5]. Максимальная величина положительного эффекта лежит в пределах 10–15 %, а отрицательного — 2–4 %. С ростом магнитной индукции

положительный эффект дольше сохраняется для 10-слойной пленки. Для однослойной пленки наблюдается только отрицательный магнитный эффект (кривая 1). Максимальная величина составляет 12 %.

Отсутствие положительного магнитного эффекта для монослойных пленок свидетельствует о том, что в монослое молекулы красителя менее упорядочены по сравнению с мультислойными пленками.

С ростом температуры магнитный эффект изменяется. Наблюдается временная зависимость величины g (В). На рисунке 7 приведены магнитные зависимости для температуры пленки $T=120$ К. Для 2- и 10-слойных пленок при $t=0,01$ мс вид магнитной зависимости сохраняется (кривые 2, 5) как для $T=100$ К. Но при этом происходит уменьшение величины положительного эффекта и рост отрицательных значений g (В). Для однослойной пленки величина отрицательного магнитного эффекта увеличивается до 18 % (кривая 1).

При оценке g (В) на долговременном участке ($t=1$ мс) кинетики АЗФ вид магнитной зависимости меняется. Для всех пленок наблюдается только отрицательный магнитный эффект (кривые 1, 3, 5). При варьировании времени регистрации в интервале от 0,01 мс до 1 мс наблюдаются кривые, занимающие промежуточное положение между кривыми 2–3 и 4–5. Аналогичный времязависимый магнитный эффект наблюдался для ЛБ пленок ароматических молекул [15].

Полученная временная зависимость магнитного эффекта свидетельствует о том, что ЛБ пленки кумаринового красителя состоят из кластеров с упорядоченным и хаотичным распределением молекул. В кластерах с упорядоченными молекулами ТТА протекает аналогично аннигиляции триплетов в кристаллах и в начальные моменты времени после возбуждения они дают наибольший вклад в интенсивность АЗФ. При $t_{\text{пер}}=1$ мс доминирующий вклад в кинетику АЗФ дают уже кластеры с неупорядоченным распределением молекул.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать следующие выводы. В пленках Ленгмюра-Блоджетт кумаринового красителя одним из путей дезактивации T_1 -центров является процесс ТТА, который происходит как внутрислойно, так и межслойно. Вследствие неоднородности структуры пленок триплетные уровни энергии неоднородно уширены и это требует термической активации процесса ТТА. Модуляция константы скорости ТТА внешним магнитным полем при температуре $T = 100$ К для мультислойных пленок показывает зависимости, характерные для кристаллов. Для монослоев наблюдается только отрицательный магнитный эффект. Наблюдается взаимосвязь между процессами уширения триплетных уровней энергии кумаринового красителя и магнитным эффектом. Зависимость магнитного эффекта в условиях высокой скорости миграции триплетного экситона в микросекундном временном интервале ($t_{\text{пер}} < 200$ мкс) связана с доминированием вклада в процесс ТТА кластеров с упорядоченным распределением молекул, а в миллисекундном временном интервале ($t_{\text{пер}} > 1$ мс) — с доминированием вклада кластеров с хаотичным распределением молекул.

References

- 1 Ermolaev V.L., Bodunov E.N., Sveshnikova E.B., Shakhverdov T.A. Radiationless Energy Transfer of Electron Excitation. — Leningrad: Nauka, 1977.
- 2 Agranovich V.M., Galanin M.D. Electronic Excitation Energy Transfer in Condensed Matter North. — Holland, Amsterdam, 1982.
- 3 Trupke T., Green M.A., Würfel P. Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light // Journal of applied physics. — 2002. — Vol. 92. — № 7. — P. 4117–4121.
- 4 Garditz C., Muckl A.G., Colle M. Influence of an external magnetic field on the singlet and triplet emissions of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (III) Alq3 // Journal of applied physics. — 2005. — Vol. 98. — 104507 (P. 1–3).
- 5 Merrifield R.E. Theory of magnetic field effects on the mutual annihilation of triplet excitons // J.Chem. Phys. — 1968. — Vol. 48. — № 9. — P. 4318–4319.
- 6 Suna A. Kinematics of Exciton-Exciton Annihilation in Molecular Crystals // Phys.Rev.B. — 1970. — Vol. 1. — № 4. — P. 1716–1739.
- 7 Atkins P.W., Evans G.T. Magnetic field effects on chemiluminescent fluid solutions // Molecular Physics. — 1975. — Vol. 29. — № 3. — P. 921–935.
- 8 Liu R., Zhang Y. et al. Magnetic field dependent triplet-triplet annihilation in Alq3-based organic light emitting diodes at different temperatures // Journal of applied physics. — 2009. — Vol. 105. — 093719 (P. 1–5).
- 9 Mezyk J., Tubino R., Mech A., Meinardi F. Effect of an external magnetic field on the up-conversion photoluminescence of organic films: The role of disorder in triplet-triplet annihilation // Phys. Rev. Lett. — 2009. — Vol. 102. — № 8. — 087404 (P. 1–4).

- 10 *Ibrayev N.Kh., Latonin V.A.* Dynamic of triplet excitations in Langmuir-Blodgett films of aromatic molecules // *J. of Lum.* — 2000. — Vol. 87–89. — P. 760–763.
- 11 *Newhouse E.I., Kopelman R.* Fractal-like triplet-triplet annihilation kinetics in naphthalene-doped poly (methylmethacrylate) // *Chem. Phys. Lett.* — 1988. — Vol. 143. — № 1. — P. 106–110.
- 12 *Pope M., Swenberg C.E.* *Electronic Processes in Organic Crystals.* Clarendon Press. — Oxford, 1982.
- 13 *Ibraev N.Kh.* Effect of temperature on triplet exciton migration in Langmuir-Blodgett films // *Opt. and Spectr.* — 2002. — Vol. 93. — № 2. — P. 242–243.
- 14 *Ibrayev N.Kh., Mahkanov K.M.* Temperature and magnetic field influence on annihilation delayed fluorescence of aromatic molecules in Langmuir-Blodgett films // *Molecular crystals and liquid crystals.* — 2002. — Vol. 384. — P. 25–31.
- 15 *Ibrayev N.Kh., Afanasyev D.A.* Effect of Magnetic Field on Triplet Excitons Annihilation in Langmuir-Blodgett Films // *Optics and Spectroscopy.* — Vol. 110. — № 3. — 2011. — P. 408–410.
- 16 *Blinov L.M.* Langmuir films // *Sov. Phys. Usp.* — 1988. — Vol. 31. — P. 623–644.
- 17 *Acharya S., Kamilya T., Sarkar J., Parichha T.Kr., Pal P., Talapatra G.B.* Photophysical properties of 4-methyl 3-phenyl coumarin organized in Langmuir — Blodgett films: Formation of aggregates // *Mat. Chem. and Phys.* — 2007. — Vol. 104. — P. 88–92.
- 18 *Ranjitha C., Vijayana K.K., Praveena V.K., Kumar N.S.S.* Photophysical investigation of 3-substituted 4-alkyl and/or 7-acetoxy coumarin derivatives — A study of the effect of substituents on fluorescence // *Spectrochim. Acta Part A.* — 2010. — Vol. 75. — P. 1610–1616.
- 19 *McGlenn S.P., Adzumi T., Kinoshita M.* *Molecular Spectroscopy of the Triplet State.* — Englewood: New Jersey, Prentice-Hall, Inc., 1969.

Д.А.Афанасьев, Н.Х.Ибраев

Триплет-триплеттік аннигиляцияның триплеттік деңгейлерінің біртекті кеңеюінің магниттік өрісіне әсері

Мақалада Ленгмюр-Блоджетт 7-децилокси-3(4'-этоксифенил)-кумарин және пальмитиндық қышқылдардың аралас қабықшаларының триплет-триплеттік аннигиляциясының зерттеулер нәтижелері көрсетілген. Люминофор молекуласының концентрациясы 33 моль%, қабықшалар 10, 2 және 1 сандық қабаттары алынды. Температураның кумарин бояғышының молекулаларына баяу флуоресценциясына әсері ТТА термиялық активация үрдісіне біртекті кеңеюінің зат қабат санына тәуелділігін көрсетті. Сыртқы магниттік өрісінің АБФ қарқынына әсері қабықшалардың әр түрлі сандық қабаттарына байланысын анықтады. Берілген заттың энергетикалық деңгейлердің кеңеюі және осы заттағы магниттік эффекті үрдістерінің арасындағы байланыс байқалды. Магниттік эффектінің уақыттық тәуелділігі кумарин бояғыштарының ТТА кластерларының реттелуі немесе хаустық молекулалардың таралуына басым болуына байланысты.

D.A.Afanasyev, N.Kh.Ibrayev

Influence of external magnetic field on triplet-triplet annihilation at the broadening of the triplet energy levels

In this work results of research of triplet-triplet annihilation of mixed Langmuir-Blodgett films 7-decyloxy-3 (4'-ethoxyphenyl)-coumarin and palmitic acid. Films with quantity of layers 10, 2 and 1 have been received with concentration of molecules luminophor 33 mol%. Effect of temperature on the delayed fluorescence of coumarin dye molecules showed the presence of thermal activation process of TTA because inhomogeneous broadening of triplet energy levels. The influence of external magnetic field on the intensity ADF is different for films with different number of layers in the film. There is a relationship between the processes of the broadening of the triplet energy levels of the coumarin dye and magnetic effects in these films. Time dependence of the magnetic effect associated with the domination of the contribution of ordered clusters or randomly oriented molecules clusters into the TTA process.

А.К.Даулетбекова, А.А.Абдрахметова, Р.Н.Касымбекова

Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана (E-mail: alma_dauletbek@mail.ru)

Измерение катодолуминесценции кислородосодержащих кристаллов LiF с помощью импульсной спектроскопии

В работе исследованы спектрально-кинетические параметры люминесценции кислородосодержащих кристаллов LiF-ОН и LiF-WO₃ в температурном интервале 15-300 К. Использован метод импульсной спектроскопии с наносекундным временным разрешением. Измерения проведены в спектральной области электронно-колебательной структуры (ЭКС) кристаллов 3,6–1,6 эВ и временном интервале 10⁻⁸–10 с после окончания действия импульсных электронов в диапазоне поглощенных доз 5·10¹–10⁴ Гр. Описана техника измерений и обработка результатов исследований импульсной катодолуминесценции (ИКЛ). Обсуждены общие свойства кристаллов LiF-ОН и LiF-WO₃, связанные с молекулярным ионом O₂⁻, о присутствии которого свидетельствует появление ЭКС, состоящего из восьми узких полос с расстоянием ~0,15 эВ и кинетик с разгорающим компонентом ИКЛ при 300 К.

Ключевые слова: кислородосодержащие кристаллы, импульсная спектроскопия, катодолуминесценция, электронно-колебательная структура, наносекундное временное разрешение.

Введение

Известно, что катодолуминесценция возникает при возбуждении вещества потоками электронов, ускоренных во внешнем электрическом поле. Катодолуминесценция обнаружена в середине XIX века, пучок электронов, вызывающий свечение стеклянных стенок вакуумированных трубок, называли катодными лучами, и поэтому само свечение было названо катодолуминесценцией. Как и другие виды люминесценции, она обладает инерционностью послесвечения, температурным и другими видами тушения, характерными для данного вещества, спектром свечения и т.д. Вместе с тем ей характерны специфические свойства, связанные с особенностями преобразования кинетической энергии заряженных частиц в кванты излучения значительно меньшей энергии: многоэтапный процесс преобразования, наличие дополнительных каналов потерь энергии, часто наблюдающаяся нелинейная зависимость яркости свечения от напряжения и плотности тока, трековый характер возбуждения и т.д.

При катодолуминесценции преобразование энергии электронов проходит несколько последовательных стадий: переход электронов между валентной зоной и зоной проводимости происходит за время 10⁻¹⁵ с; за 10⁻¹⁴ с в кристалле присутствуют электроны, дырки с определенным распределением по энергиям в зонах, свободные экситоны, плазмоны; за 10⁻¹³–10⁻¹¹ с — релаксация электронных возбуждений, которая сопровождается генерацией фононов, фундаментальной люминесценцией, движением электронов и дырок, автолокализацией и локализацией электронными возбуждениями и другими явлениями. Движение нерелаксированных дырок и электронов носит зонный характер: при 10⁻¹¹–10⁻¹⁰ с происходит дальнейшая релаксация электронных возбуждений и их преобразование в автолокализованные и локализованные состояния и первичные структурные нарушения — пары Френкеля (F-, H-пары); 10⁻¹⁰–10⁻⁸ с — это время единичного скачка элементарного структурного дефекта в кристалле, зависит от вида материала, дефекта, температуры; при 10⁻⁸ с созданные радиацией дефекты в оптических материалах являются неустойчивыми и рекомбинируют или преобразуются в устойчивые дефекты. Преимущественно в этом временном диапазоне наблюдается затухание люминесценции релаксированных электронных возбуждений и других центров свечения [1].

Использование метода импульса возбуждения соответствующей длительности и соответствующего временного разрешения регистрирующей системы позволяет проводить исследования перечисленных процессов в режимах реального времени, т.е. прямо наблюдать развитие процессов. Одним из самых распространенных методов изучения структуры дефектов кристаллической решетки материалов, процессов, связанных с переносом энергии возбуждения по решетке, анализа веществ, является люминесцентная спектроскопия.

Информационные возможности люминесцентных методов могут быть существенно расширены путем использования импульсного возбуждения и регистрации спектров свечения с временным разрешением. Импульсная спектроскопия позволяет выделять из суммарного спектра люминесценции

отдельные полосы, основываясь на разнице их характеристических времен затухания свечения. Такой прием имеет существенное значение при анализе сложных спектров люминесценции, состоящих из множества перекрывающихся полос.

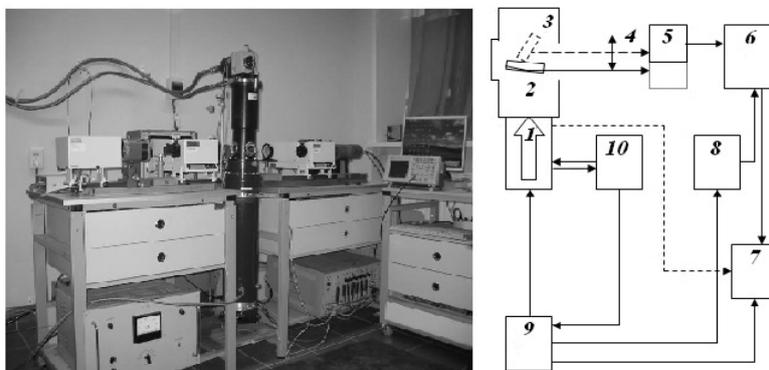
Электроны с энергией 250–400 КэВ создают объемное возбуждение образца, так как проникают на глубину в несколько десятых долей мм. Ускоренные высокоэнергетические электроны взаимодействуют преимущественно с атомами (ионами), составляющими основу вещества, что приводит к созданию подвижных собственных электронных возбуждений. Люминесценция возникает при их излучательном распаде в основе (собственное свечение) или при передаче энергии электронным возбуждениям центрам свечения (атомы примеси, дефекты структуры и т.д.). Поскольку электронные возбуждения (ЭВ) способны мигрировать на значительные расстояния, воздействие жесткой радиации приводит к возбуждению всего характерного для данного образца набора собственных и активаторных центров свечения [2]. Поэтому возбуждаемая электронным пучком люминесценция несет информацию и о матрице, и ее дефектности.

В этой работе мы будем рассматривать измерение катодолюминесцентной спектрометрии с временным разрешением в интервале наносекундной и микросекундной шкалы. Техника метода катодолюминесцентной спектрометрии с временным разрешением хорошо описана в [1], поэтому мы коротко изложим основные принципы измерения катодолюминесцентной спектрометрии на примере кислородосодержащих кристаллов LiF.

Метод и обработка результатов исследований

Измерение катодолюминесценции кислородосодержащих кристаллов LiF проводилось на импульсном оптическом спектрометре, разработанном на кафедре лазерной и световой техники Томского политехнического университета, на базе ускорителя электронов ГИИ-600. Также спектрометр имеется в лаборатории Импульсной спектрометрии Евразийского национального университета им. Л.Н.Гумилева.

Установка содержит три функциональные системы: источник импульсной возбуждающей радиации, импульсный оптический спектрометр и систему синхронизации.



1 — импульсный наносекундный сильноточный ускоритель электронов; 2 — криостат;
3 — исследуемый образец; 4 — линза; 5 — монохроматор; 6 — фотоэлектронный умножитель;
7 — осциллограф; 8 — блок питания фотоэлектронного умножителя;
9 — генератор импульсов ГИ-1; 10 — пульт управления

Рисунок 1. Общий вид установки

Функциональная блок-схема спектрометра представлена на рисунке 1. Спектрометр был разработан для изучения стимулированных радиацией быстропротекающих процессов в твердых телах, позволяет производить измерения спектрально-кинетических параметров нестационарного поглощения и люминесценции оптических материалов после возбуждения сильноточным электронным пучком, а также при последовательном возбуждении импульсами электронов и лазерного излучения. В состав спектрометра (рис. 1) входят: источники возбуждения (ускоритель), источники зондирующего света (импульсная лампа ИНП-5/45 для области 10^{-9} - 10^{-5} с, дейтериевая и галогенная лампы для области 10^{-5} -10 с), измерительная ячейка (криостат), монохроматоры, фотоэлектронные умножи-

тели (ФЭУ-97, ФЭУ 86/4), цифровой запоминающий осциллограф (Tektronix TDS 2022), блоки импульсного питания ФЭУ и лампы, блок синхронизации, обеспечивающий срабатывание отдельных элементов в необходимой последовательности, вакуумная система.

Источником возбуждения потока жесткой радиации служил наносекундный ускоритель электронов разработки В.Ковальчука и Г.Месяца [3], генерирующий потоки электронов, пучки с параметрами: средняя энергия ускоренных электронов — $E_{cp} = 0,25$ МэВ, мощность электронных пучков — до 10^8 Вт, длительность импульса, регулируемая в диапазоне $t = 3 \dots 30$ нс, плотность тока в пучке регулировалась в диапазоне $j = 10 \dots 1 \cdot 10^3$ А·см², энергия в импульсе ($10^{-2} - 10^{-1}$) Дж. Высокая мощность импульса дает возможность получить высокую мощность люминесценции. Это позволяет расширить круг материалов, которые можно контролировать люминесцентными методами. Амплитудно-временные характеристики импульса тока пучка изучались осциллографическим методом с помощью импульсного трансформатора тока («пояса Роговского») и цилиндра Фарадея. Регулировка длительности токового импульса осуществлялась путем срезания его заднего фронта специальным разрядником, шунтирующим ток на выходном каскаде ГИНа.

Исследуемый образец размещался на кристаллодержателе криостата под углом 45° к оптической оси системы измерительной ячейки. Криостат представляет собой вакуумную камеру из нержавеющей стали с кварцевыми окнами для проведения оптических измерений. К нижнему фланцу камеры присоединен ускоритель таким образом, что вакуумный диод ускорителя и камера составляют единый объём. Охлаждение образцов производится промышленной микрокриогенной системой МСМР-110Н-3,2/20, которая состоит из компрессора, охладителя и соединяющих их кабелей и трубопроводов. Эта система позволяет охлаждать образец до температур в диапазоне 12,5–300 К без применения жидкого гелия или азота. Охладитель имеет две ступени и крепится на верхнем фланце вакуумной камеры. К медному фланцу первой (верхней) ступени, температура которого составляет ~ 65 К, присоединен 1-й тепловой экран, а к фланцу второй (нижней) ступени — 2-й тепловой экран и медный кристаллодержатель.

Образцы располагаются в выбранных в кристаллодержателе пазах и прижимаются к полированной поверхности меди с помощью пружин. Держатель закрыт со всех сторон отполированными алюминиевыми пластинами, в которых имеются лишь отверстия для прохождения световых лучей. Аналогичные отверстия сделаны в тепловых экранах. Электроны проходят к образцу через тонкие алюминиевые фольги. Для создания хорошего теплового контакта в местах соединений используется теплопроводящая паста. Тепловые экраны и внутренняя поверхность камеры покрыты пленкой с высоким коэффициентом отражения. Такая конструкция гелиевого криостата позволила получить на образце температуру, соответствующую предельной температуре фланца второй ступени охладителя, — 12,5 К.

Монохроматор выделяет определенную заданную длину волны, полуширина которой определяется обратной линейной дисперсией монохроматора (2,5нм/мм). ФЭУ регистрирует сигнал, который и выводится на осциллографе в виде кинетики затухания люминесценции.

При измерении импульсной катодолюминесценции излучение кристалла (3) (по схеме рис. 1) собирается линзой (4) на входной щели монохроматора (5), попадает после монохроматора на ФЭУ (6), электрический сигнал с которого регистрируется осциллографом (7). Срабатывание блоков спектрометра происходит в следующей последовательности. С пульта управления (10) производится включение блока питания ускорителя (1). При достижении заданного зарядного напряжения на ступенях ГИНа с блока питания выдаётся импульс на запуск многоканального генератора импульсов ГИ-1 (9). Исследуемый образец подвергается ИВ после чего мы наблюдаем свечение центров окраски — люминесценцию, излучение кристалла фокусируется с помощью линзы на щели монохроматора.

Величина ошибки в измерении интенсивности люминесценции определялась из сравнения результатов многократных измерений амплитуды световых импульсов. Разброс значений параметров пучка электронов достигает 5 %, поэтому с целью уменьшения ошибки измерения применялись статистические методы. Так, при трехкратном измерении одной и той же величины (интенсивности свечения, поглощения и др.) ошибка измерения уменьшается до 6 % с доверительной вероятностью 0,9.

При измерении катодолюминесценции спектры свечения должны строиться с учетом спектральной чувствительности ФЭУ и пропускания оптического тракта. Способом определения спектральной чувствительности установки является градуировка. Методика выполнения градуировки импульсного оптического спектрометра хорошо описана в [1].

При определении спектрально-кинетических характеристик кристаллов необходимо знать как обрабатывать кинетические кривые, полученные в осциллографе. Методика обработки результатов на начальной стадии кинетических исследований предполагает выявление характера затухания свечения (релаксации поглощения), которое может быть описано возможными моно- или бимолекулярными законами [4], известные как кинетики первого и второго порядка [5].

Часто наблюдается в осциллограмме кинетика сложного характера, состоящая из нескольких компонент затухания. Наличие многокомпонентной кинетики связано с тем, что в образце могут присутствовать несколько типов центров, отличающихся спектрально-кинетическими характеристиками люминесценции, наведением электронных импульсов. При этом разложение спектров на отдельные полосы происходит следующим образом. Последовательно при каждой длине волны выделяются компоненты с одинаковыми характеристиками затухания свечения. Затем для каждого из них строятся спектры люминесценции по точкам, соответствующим одинаковым моментам времени относительно момента окончания возбуждающего импульса.

При измерении кинетики затухания свечения после окончания воздействия возбуждающего импульса регистрируется изменение во времени интенсивности люминесценции I , которое в большинстве случаев описывается совокупностью экспоненциальных функций вида [1]:

$$I = I_0 e^{-t/\tau}, \quad (1)$$

где τ — характеристическое время затухания свечения, или средняя длительность люминесценции (время, в течение которого интенсивность свечения убывает в e раз); I_0 — интенсивность в момент окончания импульса возбуждения.

При наличии нескольких типов центров свечения с характерными для них временами релаксации τ_i , после окончания возбуждения последовательно исчезают свечения центров с возрастающими характеристическими временами релаксации. В случае многокомпонентного характера затухания свечения во времени и изменения спектра со временем анализ может быть выполнен следующим образом. Пусть характер релаксации спектра описывается функцией вида:

$$I_\lambda(t) = \sum_{i=1}^N I_{0\lambda i} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right),$$

где $I_\lambda(t)$ — величина сигнала в момент времени t при длине волны λ ; $I_{0\lambda i}$ — амплитудное (при $t=0$) значение сигнала при этой длине волны компонента затухания с τ_i ; t — текущая координата времени; N — количество компонент затухания свечения.

Чтобы приступить к обработке кинетик и вычлест характеристическое время затухания свечения, необходимо представить график в полулогарифмической шкале, т.е. полученную экспериментальную кинетическую кривую $I_t=f(t)$ надо построить в виде зависимости $\ln I_t=f(t)$. Вид кинетика изменится и примет вид кривой с двумя кривыми разного наклона к оси времени. Методика выделения отдельных компонент состоит в следующем. По точкам конечной стадии зависимости $\ln I_t=f(t)$ проводится прямая до точки пересечения с осью ординат ($t=0$).

Затем из всей кривой вычитается эта прямая (по значению $\ln I_t$), далее получаем разность интенсивности от времени (коротковолнового компонента) с помощью аналитического описания. По точкам конечной стадии зависимости $\ln I_t=f(t)$ производится экстраполяция до оси ординат ($t=0$). Аналитически задаётся линия тренда (усредненное значение).

В итоге начальная зависимость $\ln I_t=f(t)$ будет представлена в виде суммы выделенных прямых, которые описываются разными значениями характеристического времени затухания τ_1 и τ_2 . При этом постоянная затухания каждого компонента легко находится из наклона выделенных прямых по формуле (1). Это означает, что τ — время, в течение которого интенсивность изменяется в $e = 2,718$ раз.

Характеристическое время релаксации обычно зависит от температуры образца при облучении. С повышением температуры могут измениться спектр и кинетика его релаксации со временем. Исследования температурной зависимости характеристик релаксации свечения позволяют получить важную информацию о процессах, обуславливающих релаксацию.

Как правило, излучение происходит в результате перехода центра из метастабильного в излучательное состояние при передаче центру тепловой энергии. Характеристическое время релаксации, как величина обратно пропорциональная вероятности теплового перехода в излучательное состояние, определяется соотношением

$$\tau(T) = \nu^{-1} \exp(-E_{ak} / kT),$$

где ν — частотный фактор; k — постоянная Больцмана; $E_{ак}$ — энергия активации; T — температура.

Общая энергия люминесценции, высвеченная за время вспышки, называется высвеченной светосуммой S . Величина S находится путем интегрирования высвеченной энергии в пределах временного интервала от нуля до бесконечности

$$S = I_0 \tau.$$

Энергия активации ($E_{ак}$) процессов, обуславливающих уменьшение характеристического времени релаксации свечения в различных полосах спектров свечения исследуемых кристаллов, рассчитывается по формуле

$$E_{ак} = k \frac{\ln \frac{\tau_i}{\tau_j}}{T_i^{-1} - T_j^{-1}},$$

где k — коэффициент Больцмана; τ_i и τ_j — величина характеристического времени затухания при соответствующей температуре T_i и T_j .

На практике в спектрах может присутствовать одновременно несколько взаимно накладывающихся друг на друга широких полос, из-за чего профиль спектра оказывается слабоструктурированным, размытым. Для выделения индивидуальных полос в сложных спектрах использовался обобщенный метод Аленцева-Фока [6]. Методом построения спектров компонентов свечения может служить результат разложения кинетики, как функция амплитудного значения интенсивности (I_{oi}) компонента свечения от длины волны (λ , нм).

Таким образом, результат измерения меняющегося со временем потока зависит от соотношения времен заметного изменения потока и временного разрешения измерительного прибора. Чем выше временное разрешение измерительного тракта, тем ближе результат измерения к истинному значению величины потока в момент измерения. При измерении изменяющегося потока со временем измерительным прибором с низким временным разрешением результат измерения отражает изменение со временем интегральной величины светосуммы коротких компонентов свечения и потока длинновременных компонентов.

При исследовании измерения катодолюминесценции, для примера, были представлены результаты активированных кристаллов LiF двух типов: LiF-ОН и LiF-WO₃, выращенные методом Стокбаргера в Государственном оптическом институте (Санкт-Петербург). Граница прозрачности этих кристаллов — 6 эВ. В вакуумной ультрафиолетовой области спектры оптического поглощения (СОП) кристаллов были одинаковыми и состояли из полос на 10.6, 9.05, 7.3 и 6.2 эВ [7, 8].

Отметим, что в настоящей работе исследовалось свечение в спектральной области 340–780 нм, в которой наблюдается связанная с кислородом люминесценция. Эта область приходится на максимум чувствительности использованного ФЭУ – 84. Регистрация сигнала ФЭУ осуществлялась цифровым запоминающим осциллографом LeGroy – WP -6030a. Для осциллографической записи неискаженных по форме сигналов наносекундной длительности выполнено согласование входного сопротивления канала вертикального отклонения луча с волновым сопротивлением передающей линии (75 или 50 Ом, для измерения микросекундного компонента иногда использовали 1 кОм). Описанная регистрирующая система позволяла обеспечить предельное временное разрешение ~ 7 нс.

Результаты и обсуждение эксперимента

Итак, в исследованных кислородосодержащих кристаллах LiF: LiF-ОН и LiF-WO₃ при возбуждении импульсными электронами обнаружено два основных типа спектров импульсной катодолюминесценции, отличающихся временем затухания свечения (наносекундный и микросекундный). Действие импульсных электронов при 300 и 15 К на кристаллы возбуждают безынерционно активаторную ИКЛ, спектры которой в области 3.6–1.6 эВ представлены на рисунке 2.

Спектры наносекундного компонента ИКЛ облученных при 300 К кристаллов LiF-ОН и LiF-WO₃ при 300 К представляют собой наложение двух типов спектров: спектра, обусловленного центрами окраски (ЦО), и электронно-колебательного спектра, состоящего из совокупности хорошо разрешенных восьми узких эквидистантных полос с расстоянием между соседними полосами 0,15 эВ. Положение максимума огибающей находится в области 2,6 эВ в спектре каждого кристалла (рис. 2). Появление ЭКС свидетельствует об образовании молекулярных ионов кислорода O₂ [8–11]. При $T < 250$ К, когда эффективность создания сложных ЦО в кристаллах LiF мала, облучение кристаллов LiF-ОН и LiF-WO₃ электронами инициирует появление только ЭКС (рис. 2, 2). Эффектив-

ность создания и накопления F_2 центров свечения в кислородосодержащих кристаллах фторида лития хорошо исследована в [12], поэтому далее мы рассмотрим спектрально-кинетические характеристики ЭКС. На рисунке 2 приведены спектры облученных при 300 К кристаллов $LiF-WO_3$, измеренные при 15 К и при 300 К с различной временной задержкой по отношению к окончанию действия ИЭ. В кристаллах $LiF-OH$ можно увидеть такой же спектр ИКЛ. Величина характеристического времени затухания ЭКС одинаковая в кристаллах $LiF-OH$ и $LiF-WO_3$, равна 100 нс при 15 К и уменьшается до 30 нс при 300 К.

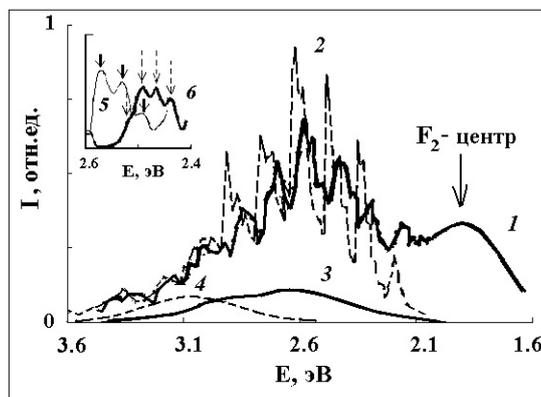


Рисунок 2. Спектры наносекундного (1, 2) и микросекундного компонентом ИКЛ (3, 4) при 300 К (1, 3) и при 15 К (2) кристалла $LiF-WO_3$ и при 300 К кристалла $LiF-OH$ (4), облученные при 200 К. На вставке: фрагмент спектра наносекундного компонента ИКЛ при 15 К (5) и 300 К (6)

В обоих кристаллах, помимо кинетики затухания, существует кинетика разгорания ИКЛ в полосе на 3,1 эВ, который имеет два компонента: безынерционный и пострadiационный (рис. 3, вставка). Первый совпадает с длительностью импульса возбуждения и присутствует при любой температуре в интервале 15–300 К. Второй компонент разгорания появляется в области $T \geq 250$ К. Величина характеристического времени разгорания составляет 23 мкс в $LiF-OH$ и 5 мкс — в кристаллах $LiF-WO_3$.

В области 15–100 К интенсивность полос ЭКС не зависит от величины поглощенной дозы, а в температурном интервале 150–300 К наблюдается линейное увеличение интенсивности всех полос ЭКС с тенденцией к насыщению при $D > 10^4$ Гр.

Спектральный состав долгоживущего компонента ИКЛ представляет собой монополосу в области 3 эВ в кристаллах $LiF-OH$ и полосы на 3 и 2,65 эВ — в кристаллах $LiF-WO_3$. Интенсивность полос в спектре долгоживущей ИКЛ в кристаллах практически не зависит от величины поглощенной дозы при $D > 1,10^2$ Гр при любой температуре в диапазоне 15–300 К. На рисунке 3 для примера приведены дозные зависимости интенсивности полос на 3,1 эВ в спектрах кристаллов $LiF-OH$ и полосы на 2,65 эВ в спектре кристаллов $LiF-WO_3$ при 200 К.

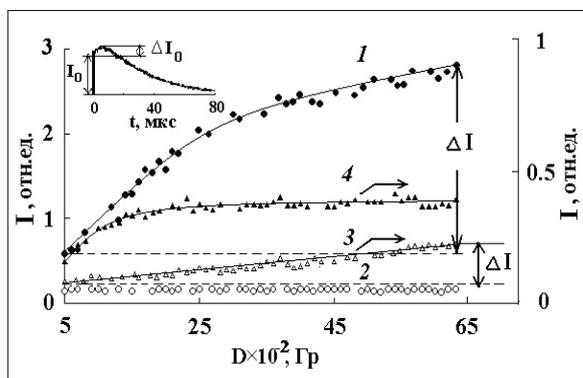


Рисунок 3. Дозные зависимости интенсивности наносекундного (1, 3) и микросекундного компонентом ИКЛ на 2,59 эВ (2, 4) при облучении кристаллов $LiF-OH$ (1, 2) и $LiF-WO_3$ (3, 4) серией импульсов электронов при 200 К. На вставке: кинетика разгорания ИКЛ на 2,8 эВ при 300 К в кристаллах $LiF-WO_3$

Энергия активации процесса создания соответствующих радиационных дефектов определена равной $\sim 0,2$ эВ из зависимости $\Delta J\tau = f(T)$, где ΔJ — изменение интенсивности в максимуме полосы на 2,59 эВ в спектре ЭКС в интервале доз ($6, 10^{1-10^3}$) Гр; τ — величина характеристического времени затухания электронно-колебательного перехода при соответствующей температуре кристалла при облучении. Таким образом, принципиальное отличие кислородосодержащих кристаллов LiF, содержащих поливалентный катионный соактиватор в виде ионов вольфрама, от кристаллов LiF-OH заключается в отсутствии влияния температуры на эффективность процесса создания радиационных дефектов, ответственных за ЭКС.

Выше мы отметили, что характеристическое время затухания зависит от температуры. Температурная зависимость величины характеристического времени затухания долгоживущего и короткоживущего компонентов в полосе на 2,7 эВ в спектре ИКЛ кристалла LiF-WO₃ представлена на рисунке 4. Кроме того, показана зависимость интенсивности от температуры при охлаждении и нагреве $T = 300-15$ К кристалла LiF-WO₃ [8].

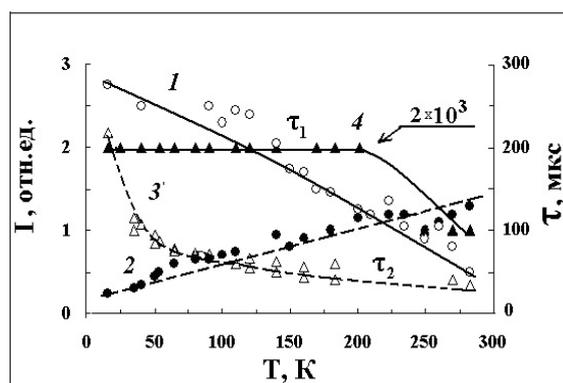


Рисунок 4. Зависимость интенсивности (1, 2) и характеристического времени затухания (3, 4) короткоживущего (1, 4) и долгоживущего (2, 3) компонентов от температуры кристалла LiF-WO₃ при облучении импульсами электронов

Соответственно, световыход в полосах короткоживущего компонента ИКЛ уменьшается с ростом температуры, а долгоживущего компонента не зависит от температуры в диапазоне 15–300 К при $D > 1, 10^2$ Гр (рис. 5). Для кристалла LiF-OH предполагается такой же результат температурной зависимости.

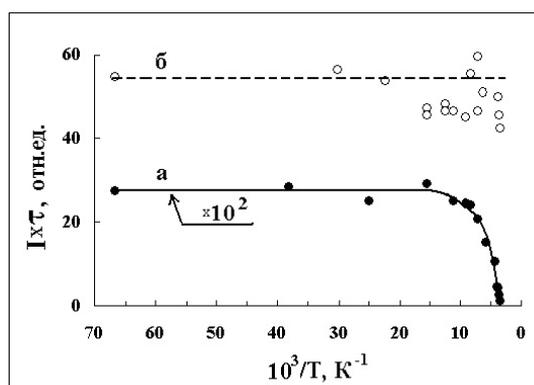


Рисунок 5. Световыход наносекундного (а) и микросекундного (б) компонентов затухания в полосе на 2,7 эВ ИКЛ кристалла LiF-WO₃

Итак, к общим свойствам кристаллов LiF-OH и LiF-WO₃ можно отнести присутствие полосы в области 3 эВ в спектрах ИКЛ. Эта полоса в кристаллах обладает сцинтилляционными свойствами: ее световыход есть величина постоянная в интервале доз выше (10^2-10^4) Гр и в области температур 15–250 К. Об единой природе полосы в области 3 эВ в спектрах этих кристаллов свидетельствует

также и существование дополнительного инерционного компонента разгорания люминесценции в этой полосе в спектрах ИКЛ этих кристаллов.

Центр излучения в исследованных кристаллах LiF с энергетическим переходом в области 3 эВ, возбуждаемом под действием ионизирующей радиации, имеет спектрально-кинетические характеристики люминесценции, которые зависят от общей концентрации кислорода в кристалле и остаются неизменными в исследованном диапазоне поглощенных доз (10^2 – 10^4) Гр. В состав такого центра, видимо, во всех исследованных типах кристаллов входит ион O^{2-} , расположенный в регулярных узлах решетки, как это доказано для кристалла LiF-O в [8, 13].

В спектрах долгоживущего компонента ИКЛ кристалла LiF-WO₃ присутствуют две полосы: на 3 и 2,65 эВ. Оба излучательных перехода возникают безынерционно при импульсном электронном возбуждении кристалла в температурном интервале 15–300 К. При $T > 250$ К люминесценция в обеих полосах имеет общую специфическую особенность: стадию пострадиационного разгорания при возбуждении кристаллов ионизирующей радиацией. Следует полагать, что излучательный переход на 2,7 эВ в спектре люминесценции кристалла LiF-WO₃ принадлежит иону O^{2-} в координационной сфере вольфрама, поскольку эта полоса отсутствует в спектре кристалла, неактивированном вольфрамом.

Заключение

Методом спектроскопии с временным разрешением показано, что в кислородосодержащих кристаллах LiF-OH, LiF-WO₃ воздействие ИЭ при 15 и 300 К инициирует ИКЛ, спектр которой есть результат наложения двух типов спектров: долгоживущего, состоящего из монополосы, положение максимума которой определяется катионным соактиватором, и короткоживущего колебательного спектра, состоящего из 8 вибронных полос с расстоянием между соседними полосами 0,15 эВ.

При исследовании люминесценции кислородосодержащих кристаллов LiF-OH и LiF-WO₃ было установлено, что в обоих кристаллах присутствует активаторный кислородный центр, представляющий собой ион O_2^- в узле решетки с излучательным переходом в области 3 эВ, который имеет радиационно-стойкие спектрально-кинетические параметры со специфической особенностью в виде разгорающегося компонента ИКЛ при комнатной температуре.

Молекулярные ионы O_2^- появляются в решетке щелочно-галогидных кристаллов, когда эти кристаллы выращиваются на воздухе либо в результате специальной обработки кристаллов: нагрева в атмосфере кислорода. Также, возможно, при облучении кислородосодержащих кристаллов ионизирующей радиацией при 300 К.

В исследованном кристалле воздействие импульса электронов приводит к созданию F_2 -центров в излучательном состоянии. Спектр свечения F_2 -центров не зависит от исходной дефектности материала и представляет собой полосу с максимумом на 1,85 эВ. Импульс ИКЛ F_2 -центров предварительно облученного кристалла содержит компонент затухания: наносекундный.

Было доказано, что характеристическое время затухания и интенсивность свечения кристаллов зависят от температуры.

Установлено, что в присутствии поливалентного катионного соактиватора — комплексообразователя в недрах комплекса создаются условия для безынерционного радиационного образования молекулярных ионов O_2^- при любой температуре в интервале 15–300 К (кристалл LiF-WO₃). При отсутствии в кристалле поливалентного соактиватора процесс создания молекулярных ионов O_2^- является термоактивированным в кристалле LiF-OH, как и в других кислородосодержащих ЦГК.

Авторы выражают благодарность профессору Томского государственного архитектурно-строительного университета Л.А.Лисицыной и профессорам Томского политехнического университета В.М.Лисицыну и В.И.Корепанову за предоставленную возможность проведения исследовательских работ, консультацию и дискуссию.

References

- 1 *Lisitsyn V.M., Korepanov V.I.* Spectral measurements with a time of resolution. — Tomsk: Izd. TPU, 2007. — 94 p.
- 2 *Korepanov V.I., Lisitsyn V.M., Lisitsyna L.A.* Creation near defects of excitons in alkali halides crystals // *Izv. Vuzov. Fizyka.* — 1996. — Т. 39. — Р. 94–108.
- 3 *Kovalchuk B.M., Mesjats G.A., Semin B.N., Shpak V.G.* The strong-exact nanosecond accelerator for research of quickly proceeding processes // *PTE.* — 1981. — № 4. — Р. 15–18.
- 4 *Levshin L.V., Saletsky A.M.* Luminescence and its measurement. — М.: Izd. MGU, 1989.

- 5 Aluker E.D., Gavrilov V.V., Dejch R.G., Charnov S.A. Quickly proceeding radiating-stimulating processes in alkali halides crystals. — Riga: Zinatne, 1987. — P. 183.
- 6 Fok M.V. Division of complex spectres on individual bands by means of generalized method of Alentseva // Tr. FIAN. — 1972. — T. 59. — P. 3–24.
- 7 Nepomnjashih A.I., Radzhabov E.A., Egranov A.V. Color centers and luminescence of LiF crystals. — Novosibirsk: Nauka, 1984. — 112 p.
- 8 Lisitsyna L.A., Korepanov V.I., et al. Influence of ionizing radiation on a luminescence of oxygen-containing crystals LiF // Vestnik ENU im. L.N.Gumileva. — 2011. — № 6 (85) — P. 56–63.
- 9 Egranov A.V., Radzhabov E.A. Spectroscopy oxygen and hydrogen impurity centers in alkali halides crystals. — Novosibirsk: Nauka, 1992. — 160 p.
- 10 Lisitsyna L.A., Oleshko V.I., Putintseva S.N., Lisitsyn V.M. Pulsed cathodoluminescence of irradiated LiF–O and LiF (U)–O crystals // Optika i spektroskopiya. — 2008. — T. 105. — P. 531–537.
- 11 Lisitsyna L.A., Korepanov V.I. et al. Impurity cathodoluminescence of oxygen-containing LiF crystals // Optika i spektroskopiya. — 2011. — T. 110. — № 4. — P. 568.
- 12 Lisitsyna L.A., Korepanov V.I., Eliseev A.E. et al. Pulsed Cathodoluminescence of F₂ Centers in Undoped and Doped LiF Crystals // Inorganic Materials. — 2011. — Vol. 47. — № 5. — P. 531–534.
- 13 Rebane K.K. The elementary theory of the vibration structure of spectra impurity centers of crystals. — M.: Nauka, 1968. — 231 p.

А.К.Даулетбекова, А.А.Абдрахметова, Р.Н.Касымбекова

Импульсті спектроскопия әдісімен құрамында оттегісі бар LiF кристалдарының катодолуминесценциясын өлшеу

Мақалада 15–300 К температура аралығында құрамында оттегісі бар кристалдардың LiF-OH және LiF-WO₃ люминесценциясының спектрлі-кинетикалық параметрлері зерттелген. Наносекундты уақыт шамасындағы импульсті спектроскопия әдісі қолданылды. Зерттеу жұмысы кристалдардың электронды-тербелмелі құрылымының (ЭТҚ) 3.6–1.6 эВ спектрлі облысында және жұтылу дозасының диапазоны 5·10¹–10⁴ Гр болатын электрондар импульсінің әсерінен кейінгі уақыт 10⁻⁸-10 с интервалында жүзеге асырылды. Импульсті катодолуминесценцияны (ИКЛ) өлшеу жұмысының техникасы мен зерттеу нәтижелерінің өңделуі жазылған. Арақашықтығы ~ 0.15 эВ болатын, сегіз тар жолактан тұратын ЭТҚ-ның пайда болуы және 300 К-де ИКЛ-ның кинетикасында қайта қозу компонентінің болуы дәлел бола алатын O₂⁻ молекулалық ионының түзілуімен байланысты LiF-OH және LiF-WO₃ кристалдарының бірдей қасиеттері талқыланды.

A.K.Dauletbekova, A.A.Abdrakhmetova, R.N.Kasymbekova

Measurement of the Cathodoluminescence of Oxygen-Containing LiF Crystals Using the Pulsed Spectrometry

In the presented work the spectral-kinetic parameters of luminescence of oxygen-containing crystals LiF-OH and LiF-WO₃ on the temperature range 15–300 K are investigated. The method of pulse spectrometry with a nanosecond resolution was used. Measurements were made in the spectral region of the vibration structure of crystals 3.6–1.6 eV and the time interval 10⁻⁸-10s after the action of pulsed electron in a range of the absorbed doses of 5·10¹–10⁴ G. The technics of measurements and processing of results of researches pulsed cathodoluminescence is described. We discuss the general properties of crystals LiF-OH and LiF-WO₃, connected with the molecular ions O₂⁻, whose indicates the appearance of the vibration structure consisting of eight narrow bands with distance ~ 0.15 eV and kinetics with heating up components of cathodoluminescence at 300 K.

И.Х.Жарекешев

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы (E-mail: isa2020@mail.ru)

Кроссовер между критическими ансамблями на переходе металл-диэлектрик, управляемый магнитным потоком

Исследован кроссовер от критической ортогональной статистики к критической унитарной статистике на переходе металл-диэлектрик. Он контролируется магнитным потоком Ааронова-Бома. Показано, что в критической точке спектральные корреляции определяются только фундаментальной симметрией. Это поведение аналогично металлической фазе. Отмечено, что зависящий от потока Ааронова-Бома кроссовер является характеристикой критических ансамблей.

Ключевые слова: кроссовер, магнитный поток Ааронова-Бома, спектральные корреляции, фундаментальная симметрия, критические ансамбли, ортогональная статистика, унитарная статистика, переход металл-изолятор.

1. Введение

Общепринято, что по аналогии с классическими фазовыми переходами критическое поведение перехода металл-изолятор (ПМИ), вызванного разупорядочением потенциала примесных центров, определяется фундаментальной симметрией. Это вывод верен не только для критического показателя длины локализации и проводимости на постоянном токе, но и для статистических свойств собственных значений энергии и волновых функций. Открытие нового критического класса универсальности спектральных корреляций [1, 2] мотивировало пересмотр сегодняшних представлений о квантовой локализации. Теории случайных матриц (RMT) [3] дают общее статистическое описание флуктуаций и корреляций собственных значений в металлической фазе [4].

Соответствующая им универсальная статистика уровней энергии зависит только от фундаментальной симметрии изучаемой системы. Для симметрии, которая инвариантна по отношению к обращению знака времени, могут существовать ортогональный (GOE) и симплектический (GSE) гауссовы ансамбли, тогда как в случае нарушенной симметрии относительно обращения времени только унитарные гауссовы ансамбли (GUE) описывают статистику уровней. В отличие от металлического режима, уровни энергии некоррелированных локализованных состояний электронов в диэлектрическом режиме характеризуются статистикой Пуассона, которая нечувствительна к симметрии. Под симметрией здесь и далее в статье понимается фундаментальная инвариантность (независимость) по отношению к внешним или внутренним параметрам задачи. Здесь также необходимо отметить, что статистика уровней энергии в критической точке ПМИ существенно зависит от пространственной размерности исследуемого твердого тела.

Ранее критическая статистика была найдена не только в трехмерной системе при наличии симметрии относительно обращения времени [1, 5, 6], но и в двумерной симплектической системе [7, 8], где спиновая вращательная инвариантность (спиновая симметрия) нарушается, но при этом симметрия по отношению к изменению знака времени сохраняется. В обоих случаях критическая статистика уровней для малых межуровневых интервалов s соответствует распределению энергетических уровней, характерному для металлической фазы. Распределение плотности вероятности $P_c(s)$ для нормированных межуровневых интервалов:

$$s = |E_n - E_{n+1}|/\Delta, \quad (1)$$

пропорционально s^β для малых интервалов s , где $\beta=1$ для ортогонального или $\beta=4$ для симплектического случая. В выражении (1) энергии E_n и E_{n+1} являются последовательными собственными значениями, а Δ есть среднее расстояние между ближайшими соседними уровнями энергии (спэйсинг). Эта пропорциональность отражает отталкивание между уровнями энергии электрона благодаря сильному квантово-механическому перекрытию соответствующих волновых функций собственных состояний.

Из полученного результата в критической точке перехода металл-изолятор, а также из универсального поведения в металлической фазе для всех возможных симметрий (т.е. для ансамблей GOE, GUE и GSE) логично предположить, что функция $P_c(s) \sim s^\beta$ с параметром отталкивания β в показателе степени, который равен $\beta=2$ для критического унитарного случая, т.е. когда симметрия по отноше-

нию к обращению знака времени, нарушена. Обратим внимание на тот факт, что указанная «временная» симметрия в случаях $\beta=1$ и $\beta=4$ не нарушена.

В [9] было выдвинуто предположение, что критическая статистика уровней не зависит от того, нарушена или не нарушена симметрия по отношению к обращению времени. Другими словами, критическая статистика уровней энергии инвариантна к унитарности. Авторы этой работы основывались на результатах проведенного ими численного моделирования для статистики Δ_3 и для распределения плотности вероятности $P_c(s)$ нормированных межуровневых интервалов в критической точке перехода Андерсона. Их неожиданный результат, на первый взгляд, подтверждает вывод из работы [10] о том, что критическая экспонента ν длины локализации не изменяется под действием магнитного поля.

Поэтому, ввиду важности последствий вышеуказанной инвариантности для общих теорий, имеющих дело с фазовым переходом металл-диэлектрик, представляется необходимым провести более тщательное и комплексное исследование статистики уровней энергии на переходе металл-диэлектрик. В этой статье мы представляем результаты аналитических подходов и компьютерного моделирования, которые однозначно демонстрируют, что существует масштабно-независимый кроссовер между критической ортогональной статистикой и критической унитарной статистикой, который контролируется величиной приложенного магнитного потока.

2. Эффекты, нарушающие симметрию по отношению ко времени

Существует ряд эффектов, которые могут нарушить симметрию задачи по отношению к обращению знака времени. Первый эффект возникает вследствие наложения магнитного потока Ааронова-Бома. Его можно смоделировать, используя гамильтониан, включающий фазу электрона. Соответствующая ему модель называется моделью потока Ааронова-Бома. Для общности наших выводов, кроме этой модели мы также будем рассматривать два других механизма, которые тоже приводят к нарушению симметрии задачи по отношению к обращению знака времени, а именно наложение внешнего постоянного магнитного поля и пространственно-флуктуирующего магнитного потока с нулевым средним значением его напряженности. Последний механизм может описываться так называемой моделью случайного потока (*random flux model*).

Для всех трех механизмов нарушения временной симметрии мы исследовали предельную критическую унитарную статистику энергетических уровней и нашли, что функции распределения $P_c^u(s)$ межуровневых расстояний являются одинаковыми для всех трех случаев. Кроме того, наши результаты однозначно показывают, что существует критическая статистика унитарной симметрии для трехмерных неупорядоченных твердых тел, которая значительно отличается от критической ортогональной статистики. Эта неортогональная статистика относится к *критической унитарной статистике*.

Динамика невзаимодействующих электронов в трехмерной неупорядоченной системе в присутствии процессов, которые разрушают симметрию задачи по отношению к обращению знака времени, может быть исследована с применением широкоизвестной модели Андерсона. Модель Андерсона хорошо подходит для описания явления фазового перехода металл-диэлектрик, который относится к типичным критическим явлениям в статистической физике. Она может быть представлена следующим гамильтонианом в форме вторичного квантования:

$$H = \sum_r \epsilon_r |r \rangle \langle r| + \sum_{\Delta} t_{r, r+\Delta} |r \rangle \langle r^*|. \quad (2)$$

В формуле (2) векторы r обозначают узлы простой кубической решетки, постоянная решетки обозначается через a . Периодические граничные условия наложены по всем трем направлениям. Некоррелированные затравочные энергии ϵ_r узлов решетки распределены с постоянной плотностью вероятности в интервале $[-W/2, W/2]$, где параметр W характеризует степень разупорядочения примесного потенциала. Случайные энергии ϵ_r расположены по диагонали матрицы. Недиагональные матричные элементы $t_{r, r^*+\Delta}$ в формуле (2) соответствуют квантовым переходам между ближайшими соседними узлами и равны интегралам перекрытия между узельными состояниями $t_{r, r^*+\Delta} = V_{r, r^*}$. Только они содержат члены, отвечающие несохранению симметрии.

Рассмотрим в аналитической форме три типа процессов, нарушающих симметрию задачи по отношению к обращению знака времени, о которых говорилось выше в статье.

а) Приложение постоянного магнитного поля напряженностью B . В этом случае интеграл перекрытия имеет вид

$$V_{r, r^*} = V \exp(\pm i 2\pi a n), \text{ если } r - r^* = \pm e_x. \quad (3)$$

Здесь $re_y = n$, где n — целые числа, а e_x, e_y, e_z — элементарные единичные вектора декартовой системы координат x, y, z . Положения атомных узлов в решетке задаются вектором $r = (x, y, z)$. Во всех других случаях межузельных связей мы имеем $V_{r, r^*} = V$ без фазового фактора.

Параметр $\alpha = eBa^2/h$ соответствует магнитному полю. Внешнее поле, таким образом, входит в задачу только через фазовый фактор интеграла перекрытия. Причем величина магнитного поля B выбрана так, чтобы параметр α (который пропорционален напряженности B) был соизмерим с постоянной решетки. Для того чтобы сделать задачу безразмерной, здесь и далее в статье параметр V принят для удобства за единицу энергии. Расположение межузельных связей, которые содержат фазовый фактор, и линий магнитного потока на примере двумерной решетки показано на рисунке 1.

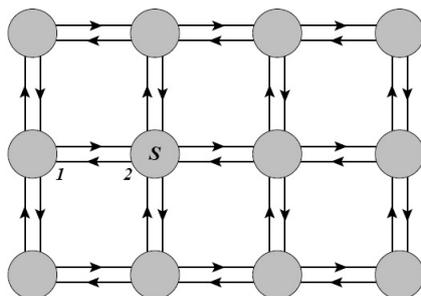


Рисунок 1. Схематическое изображение связей между узлами S двумерной решетки и расположение фаз (указано стрелками) для «собираения» магнитного потока через каждый плакет для случая (а). Один плакет содержит четыре межузельные связи

б) Приложение случайного магнитного потока

$$V_{r, r^*} = -V \exp(2\pi i \theta_{r, r^*}), \quad (4)$$

где значения хаотических фаз θ_{r, r^*} выбираются из интервала $[-\theta/2, \theta/2]$ с однородным распределением плотности вероятности $p(\theta_{r, r^*}) = 1/\theta$.

в) Приложение постоянного магнитного потока (модель потока Ааронова-Бома)

$$V_{r, r^*} = -V \exp(\pm 2\pi i \varphi_{AB} a/L), \quad (5)$$

где L — линейный размер исследуемой системы; $\varphi_{AB} = \varphi \varphi_0$ — величина потока Ааронова-Бома. Она равна φ , если записывать в единицах элементарного кванта магнитного потока $\varphi_0 = h/e$.

Для того, чтобы провести численное моделирование в вышеуказанных трех случаях, энергии электронов, соответствующие собственным значениям гамильтониана (2), содержащего до 8000 узлов решетки, получены методом прямой диагонализации с использованием алгоритма Ланцоша для больших матриц [11]. Для ряда частных случаев также применяется метод деления конечных интервалов (метод децимации) [12]. Все вычисления проводились в узких зонах энергий, центрированных вокруг точки спектра $E/V=0$. При этом диагонализация каждой реализации содержала от 6 до 30 % всех собственных значений матрицы, в зависимости от выбранной ширины зоны. В последующих этапах блок-схемы строилась гистограмма для распределения межузельных интервалов, которая не зависела от выбора зоны и ее размера. Таким образом, мы установили и проверили независимость полученных результатов от ширины зоны.

Число реализаций, которые диагонализировались, выбиралось зависящим от размеров системы, причем таким образом, чтобы полное число собственных значений достигало 10^6 для линейных размеров $L/a=5$ системы и 10^5 для $L/a=10, 20$, соответственно. Была проведена корректная процедура «выпрямления» энергетического спектра (*unfolding*) с целью компенсировать крупномасштабные вариации в плотности состояний. Наконец, вычислялась нормированная функция плотности вероятности межузельных расстояний $P_c(s)$ в критической точке ПМИ при определенных значениях беспорядка W . Наши результаты показали, что статистика уровней на переходе металл-изолятор не зависит от размеров системы как для случая (б), так и для случая (в). А именно, в пределах контролируемой нами погрешности распределение межузельных расстояний не изменяется, если размер системы увеличивается от $L/a=5$ до $L/a=20$. Отметим, что функция $P_c(s)$ достаточно хорошо описывает мелкомасштабную структуру спектра энергии и полностью отражает эффект квантово-механического отталкивания между электронными уровнями энергии при $s \rightarrow 0$.

3. Критическая унитарная статистика и функции распределения $P_c(s)$

В присутствии «временной» симметрии критический беспорядок в центре зоны равен $W_c/V=16,4$ [13]. Это значение разделяет зону локализованных состояний (при $W>W_c$) от зоны распространенных «металлических» состояний (при $W<W_c$). Было установлено [14], что это значение критического беспорядка не изменяется, если приложить магнитный поток Ааронова-Бома произвольной величины. В противоположность этому, параметр беспорядка W_c увеличивается, если увеличивается напряженность приложенного внешнего магнитного поля [10, 15, 16]. Обсудим результаты, полученные для случая (а), то есть для трехмерной модели Андерсона с приложенным сильным постоянным магнитным полем B , таким что $\alpha=eBa^2/h=1/5$. Это соответствует одной пятой кванта магнитного потока на один плакет решетки. Параметр критической степени беспорядка в этом случае равен $W_c/V=18,1$ [10].

При этом никакой зависимости функции распределения межуровневых расстояний $P_c(s)$ от размеров системы не было обнаружено (в пределах статистической погрешности измерений) для $L/a=5, 10$ и 20 , как и ожидается для критических ансамблей. Аналогичные результаты были получены для напряженностей магнитного поля, соответствующих $\alpha=1/4, 1/10$ и $1/20$. Наши вычисления критического распределения $P_c^u(s)$ в присутствии однородного магнитного поля сравнивались с данными по критической статистике без магнитного поля. При этом наблюдалось явное отличие не только в высоте максимумов распределения, но и в поведении функции при малых значениях интервалов s . Это отличие намного больше, чем пренебрежимые флуктуации в численно полученных распределениях. Важно отметить, что поведение функции $P_c(s)$ при малых s является квадратичным, как и ожидается в унитарном случае. Найденная параболичность существенно отличается от линейной зависимости $P_c(s)$, которая справедлива в критическом ортогональном ансамбле. Этот факт резко противоречит выводам авторов работ [6, 9]. Проведем интерполяцию наших численных данных по формуле, предложенной в работе [17], для критического распределения спэйсингов:

$$P_{AKL}(s)=As^\beta \exp(-Bs^\gamma); \gamma=1+1/vd, \quad (6)$$

где v — критическая экспонента длины локализации и d — евклидова размерность. В то время, как наши данные можно интерполировать формулой (6) в области наиболее вероятных спэйсингов с $\gamma \sim 1,2$ (что приводит к разумному значению критического показателя $v = 1, 7$), отклонения в области больших спэйсингов остаются все же нескомпенсированными и, как следствие, не описываются выражением (6). Поэтому очевидно, что такой выбор параметров интерполяции неприемлем. Рассматривая отдельно только асимптотику, заметим, что поведение на больших спэйсингах отлично характеризуется простым экспоненциальным спадом:

$$P_c^u(s) \sim \exp(-\kappa s), \quad (7)$$

где $\kappa=1, 9$. Такая функциональная форма и скорость экспоненциального спада к очень похожи на случай критической ортогональной статистики [18]. Обратим внимание, что аналогичное асимптотическое выражение было ранее найдено для двумерных симплектических систем [7].

3. Кроссовер между критическими ансамблями и расчет статистики Δ_3

Мы также провели численное моделирование статистики Δ_3 , которую ввел Мета в [3]. Она измеряет спектральную жесткость и характеризует структуру энергетического спектра по обширному диапазону масштабов энергии. Эта статистика определяется как среднеквадратичное отклонение интегральной плотности состояний $N(E)$ от линейного роста, усредненное по ширине интервала k энергий с центром интервала в точке спектра E

$$\Delta_3(k) = \left\langle \min_{A,B} \frac{1}{k} \int_{-k/2}^{k/2} [N(E+\varepsilon) - A - B\varepsilon]^2 d\varepsilon \right\rangle, \quad (8)$$

где угловые скобки обозначают усреднение по ансамблю случайных реализаций. Полученный нами результат показан на рисунке 2.

Для энергетического интервала вблизи критической точки перехода металл-изолятор статистика Δ_3 не зависит от размеров изучаемой системы, так же как и для случая с распределением $P_c^u(s)$. Жесткость спектра в критическом унитарном ансамбле увеличивается по сравнению с критическим ортогональным ансамблем. Разница между этими двумя критическими кривыми является существенно больше погрешности, но, в то же время, меньше, чем разница между GOE и GUE. В металлическом режиме магнитное поле, как известно, делает энергетический спектр более жестким (менее сжимае-

мым) [18]. Однако указанный полевой эффект ослабевает в критической области ПМИ из-за увеличения степени беспорядка W .

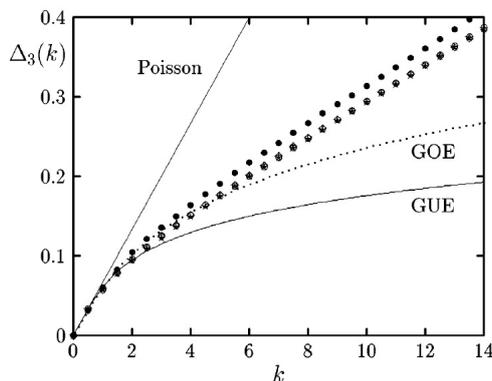


Рисунок 2. Статистика Δ_3 как функция интервала энергии k для критического унитарного ансамбля ($Wc/V=18,1$ и $\alpha=0,2$). Различными символам соответствуют различные размеры системы: $L/a=5$ (\diamond), $L/a=10$ (*), и $L/a=20$ (\circ). Для сравнения приведен результат для критического ортогонального ансамбля $L/a=20$ (\bullet). Различными линиями показаны также известные результаты для изолирующего режима (кривая Пуассона) и для металлического режима (GOE и GUE)

Таким образом, результаты как для $P_c^u(s)$, так и для статистики Δ_3 , однозначно указывают на существование критической унитарной статистики в случае приложенного сильного магнитного поля. Для того, чтобы исследовать влияние слабого магнитного поля на такое поведение статистики, необходимо рассмотреть другую модель, отличную от случаев (а) и (в), поскольку условие соизмеримости требует бесконечных размеров системы по мере того, как $B \rightarrow 0$ [19–21]. Следовательно, в дополнении к предыдущим моделям целесообразно использовать также модель случайного потока (б), которая позволяет изучить эффект слабых локальных магнитных полей, причем глобальное магнитное поле остается равным нулю. Более подробное исследование этого случая будет освещено в будущей работе.

5. Обсуждение и заключение

Из полученных результатов следует, что при увеличении магнитного потока статистика уровней энергии неупорядоченной системы изменяется от критической ортогональной к критической унитарной статистике. Причем исследуемая трехмерная система всегда остается в критическом состоянии, то есть точно в точке перехода металл-диэлектрик. При малых энергиях статистика спектральных корреляций определяется исключительно фундаментальной симметрией критических ансамблей (например, в терминах параметра отталкивания β). Обобщая полученные данные, вполне логично заключить, что указанный выше переход, который может управляться магнитным потоком Ааронова-Бома, является характерной особенностью всех критических ансамблей.

В работе были исследованы статистические свойства уровней энергии электронов в трехмерной модели Андерсона, когда симметрия по отношению к изменению знака времени не сохраняется. Нарушение этой симметрии происходит из-за приложения постоянного магнитного поля или потока Ааронова-Бома. Нами была найдена новая критическая унитарная статистика, которая принципиально отличается от критической ортогональной статистики, подробно изученной ранее в работах автора [22–24]. На основе компьютерных вычислений показано существование масштабно-инвариантного кроссовера критической статистики, управляемой величиной внешнего магнитного потока [25–27]. Данный кроссовер характерен для такого критического явления как переход металл-изолятор.

References

- 1 Shklovskii B.I., Shapiro B. et al. Statistics of spectra of disordered systems near the metal-insulator transition // Phys. Rev. B. — 1993. — Vol. 47. — P. 11487–11490.

- 2 Kravtsov V.E., Lerner I.V., Altshuler B.L., Aronov A.G. Universal spectral correlations at the mobility edge // Phys. Rev. Lett. — 1994. — Vol. 72. — P. 888–891.
- 3 Mehta M.L. Random Matrices. — Boston: Academic Press, 1991. — 532 p.
- 4 Efetov K.B. Supersymmetry in Disorder and Chaos. — Cambridge: Cambridge University, 1997. — 540 p.
- 5 Zharekeshev I.Kh., Kramer B. Scaling of level statistics at the disorder-induced metal-insulator transition // Phys. Rev. B. — 1995. — Vol. 51. — P. 17239–17242.
- 6 Braun D., Montambaux G. Spectral correlations from the metal to the mobility edge // Phys. Rev. B. — 1995. — Vol. 52. — P. 13903–13909.
- 7 Schweitzer L., Zharekeshev I.Kh. Critical level spacing distribution of two-dimensional disordered systems with spin-orbit coupling // J.Phys.: Condens. Matter. — 1995. — Vol. 7. — P. L377–L382.
- 8 Evangelou S.N. Level-spacing function $P(S)$ at the mobility edge // Phys. Rev. B. — 1994. — Vol. 49. — P. 16805–16808.
- 9 Hofstetter E., Schreiber M. Does Broken Time Reversal Symmetry Modify the Critical Behavior at the Metal-Insulator Transition in 3-Dimensional Disordered Systems // Phys. Rev. Lett. — 1994. — Vol. 73. — P. 3137–3140.
- 10 Ohtsuki T., Kramer B., Ono Y. Anderson transition in 3-dimensional systems in strong magnetic fields // J.Phys. Soc. Jpn. — 1993. — Vol. 62. — P. 224–238.
- 11 Lee P.A. Real-Space Scaling Studies of Localization // Phys. Rev. Lett. — 1979. — Vol. 42. — P. 1492–1495.
- 12 Batsch M., Zharekeshev I.Kh, Kramer B. Decimation algorithm for the statistics of energy levels // Sol. State Commun. — 1995. — Vol. 95. — P. 353–356.
- 13 Hofstetter E., Schreiber M. Statistical properties of the eigenvalue spectrum of the three-dimensional Anderson Hamiltonian // Phys. Rev. B. — 1993. — Vol. 48. — P. 16979–16985.
- 14 MacKinnon A. Critical exponents for the metal-insulator transition // J.Phys.: Condens. Matter. — 1994. — Vol. 6. — P. 2511–2516.
- 15 Khmel'nitskii D.A., Larkin A.I. Mobility edge shift in external magnetic field // Sol. State Commun. — 1981. — Vol. 39. — P. 1069–1070.
- 16 Shapiro B. Anderson transition in a magnetic field. A possible phase diagram // Phil. Mag. B. — 1984. — Vol. 50. — P. 241–250.
- 17 Aronov A.G., Kravtsov V.E., Lerner I.V. Level spacing distribution near the Anderson transition // Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. — 1994. — Vol. 59. — № 1. — P. 40–45.
- 18 Zharekeshev I.Kh., Kramer B. Universal fluctuations in spectra of disordered systems at the Anderson transition // Japanese Journal of Applied Physics. — 1995. — Vol. 34 (8 B). — P. 78–81.
- 19 Berry M.V., Robnik M. Statistics of energy levels without time reversal symmetry: Aharonov-Bohm chaotic billiards // J.Phys. A. — 1986. — Vol. 19. — P. 649–668.
- 20 Robnik M., Berry M.V. False time-reversal violation and energy level statistics: The role of antiunitary symmetries // J.Phys. A. — 1986. — Vol. 19. — P. 669–690.
- 21 Dupuis N., Montambaux G. Aharonov-Bohm flux and statistics of energy levels in metals // Phys. Rev. B. — 1991. — Vol. 43. — P. 14390–14395.
- 22 Zharekeshev I.Kh. Critical statistical ensembles in quantum nanosystems at the localization transition // Zhurnal of problems of open systems evolution. — 2010. — Vol. 1. — № 2. — P. 8–13.
- 23 Zharekeshev I.Kh. Critical statistics of energy levels in disordered systems: I. Orthogonal symmetry class // Vestnik KazNU. Ser. fizicheskaya. — 2011. — Vol. 36. — № 1. — P. 37–45.
- 24 Zharekeshev I.Kh. Critical statistics of energy levels in disordered systems: II. Unitary symmetry class // Vestnik KazNU. Ser. fizicheskaya. — 2011. — Vol. 36. — № 1. — P. 46–50.
- 25 Zharekeshev I.Kh. Probability of the Level Number in a Given Energy Interval in Disordered Quantum Systems // Eurasian Physical Technical J. — 2010. — Vol. 7. — № 1 (13). — P. 56–60.
- 26 Zharekeshev I.Kh. Universal statistics of energy levels at the metal-insulator transition. — 2009. — Vol. 31. — № 4. — P. 56–60.
- 27 Zharekeshev I.Kh. Algorithm of division for spectral correlations // Vestnik KSU Seriya Fizika. — 2010. — Vol. 57. — № 1. — P. 9–13.

И.Х.Жарекешев

Магниттік ағынымен бақыланатын, металл-диэлектрик өткеліндегі сыңалу ансамблінің арасындағы кроссовер

Металл-диэлектрик өткелінде ортогоналды статистикалық сынаудан біртұтас статистикалық сынауға дейінгі кроссовер зерттелді. Ол Ааронов-Бом магниттік ағынымен бақыланады. Сынау нүктесінде спектралдық корреляция тек қана фундаменталдық симметриямен анықталатындығын көрсетті. Бұл өзгеру сипаты металдық фазаға ұқсас. Ааронов-Бом ағынына тәуелді кроссовер сыңалу ансамблінің сипаттамасы болып табылады.

I.Kh.Zharekeshev

**Magnetic flux driven crossover between critical ensembles
at the metal-insulator transition**

A crossover from critical orthogonal to critical unitary statistics at the disorder induced metal-insulator transition is investigated. It is controlled by Aharonov-Bohm flux and is scale-independent. We show that at the critical point the spectral correlations are determined solely by fundamental symmetries. This behavior is similar to the metallic phase. The Aharonov-Bohm flux dependent crossover is peculiar for the critical ensembles.

М.М.Кубенова, Н.Х.Ибраев

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: Marzhan_1111@mail.ru)

Влияние температуры и магнитного поля на замедленную флуоресценцию антрацена в порах оксида алюминия

В работе приведены результаты исследования особенностей протекания фотореакции триплет-триплетной аннигиляции электронных возбуждений в порах анодированного алюминия. Установлено, что в начальные моменты времени, после возбуждения ($t < 0,4$ мс), кинетические кривые затухания хорошо описываются степенной зависимостью вида $IDF \sim t^{-n}$, а на временах $t > 0,4$ мс кинетические кривые достаточно хорошо описываются в рамках перколяционной модели. Отмечено, что внедренные в наноразмерные поры анодированного алюминия молекулы антрацена группируются в кластеры с квазикристаллической структурой и перколяционно связанные кластеры. Модуляция скорости триплет-триплетной аннигиляции магнитным полем показала, что при температурах, близких к температуре кипения жидкого азота, зависимость является характерной для кристаллов ароматических молекул. Определено, что при увеличении температуры специфика внутривкластерных блужданий становится подобной диффузии частиц в неупорядоченных средах. Показано, что внутренняя локальная неоднородность структуры кластеров приводит к дисперсии триплетных уровней.

Ключевые слова: триплет-триплетная аннигиляция, модуляция скорости, квазикристаллическая структура, наноразмерные поры, анодированный алюминий, ароматические молекулы, перколяционно связанные кластеры.

В настоящее время в связи с развитием нанотехнологии обострился интерес к фотопроцессам в наноструктурированных средах. В малых пространственных областях таких систем возможно формирование нетрадиционных кинетических режимов для молекулярных реакций [1–3]. Реакция спин-селективной триплет-триплетной аннигиляции (ТТА), протекающая по обменно-резонансному механизму на расстояниях ~ 1 – 10 нм между реагентами, и модуляция ее скорости магнитным полем может быть использована в качестве чувствительного инструмента для зондирования особенностей строения наноструктур и специфики контактирования партнеров по реакции в дисперсных системах нанометрового масштаба. Такие исследования важны для разработки научных основ технологии получения сложных оптических наноструктур для модуляции оптического излучения, высокоэффективных люминесцентных источников света, наносенсоров, функциональных элементов для информационных технологий.

Наиболее распространенной интересной матрицей для получения наночастиц является пористый оксид алюминия, образующийся при анодном окислении Al в ряде электролитов [4]. Этот материал имеет систему цилиндрических пор, располагающихся параллельно друг другу, перпендикулярно плоскости пленки, причем при соблюдении определенных условий массивы этих пор могут обладать гексагональным упорядочением.

В настоящей работе представлены результаты исследования аннигиляции триплетных возбуждений антрацена в наноразмерных нитевидных порах анодированного алюминия. Пористый оксид алюминия формируется в виде пленок при электрохимическом анодном окислении алюминия [4]. Синтез пористого алюминия проводился следующим образом: две полированные алюминиевые пластинки одинаковой толщины помещаются в сосуд с раствором кислоты. К концам пластинок подводилось напряжение от источника питания. Вся система помещалась в ванну с холодной водой, анодирование проводилось при температуре 0°C . Пористый алюминий получали в течение тридцати минут при напряжении 200 В. На рисунке 1 показано изображение поверхности пористого алюминия, полученное на атомно-силовом микроскопе. Из рисунка видно, что поры распределены по поверхности алюминия неравномерно. Диаметр пор имеет размер ~ 200 нм.

Адсорбция фотоактивных центров — молекул антрацена осуществлялась из раствора этилового спирта. Для удаления следов растворителя образцы выдерживали в сушильном шкафу в течение нескольких часов при температуре 100°C .

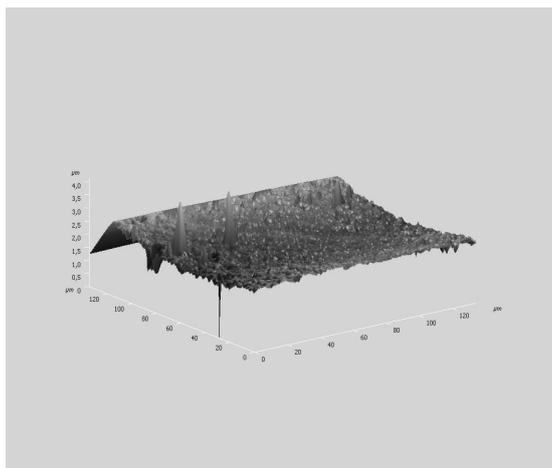


Рисунок 1. Изображение рельефа поверхности пористого алюминия на атомно-силовом микроскопе

Измерения спектрально-кинетических характеристик образцов проводились на автоматизированной спектрально-кинетической установке с регистрацией в режиме счёта фотонов [5]. Фотовозбуждение исследуемых образцов осуществлялось импульсным лазером ИЛГИ-503 ($\lambda_{ген}=337$ нм, $E=3$ мкДж, $\tau_{имп.}=10$ нс). Регистрация кинетики затухания аннигиляционной замедленной флуоресценции (АЗФ) проводилась после 2 мкс от момента окончания возбуждающего импульса лазера. Для проведения измерений температурных и магнитных характеристик образец помещался в вакуумируемый оптический криостат из алюминиевого сплава. Контроль температуры производился при помощи медь-константановой термопары. Погрешность измерения температуры образца составляет 2°C , а магнитного эффекта — $0,5\%$. Величина магнитного эффекта оценивалась по относительному изменению интенсивности замедленной флуоресценции в магнитном поле и в отсутствие поля.

При фотовозбуждении образцов наблюдалась длительная люминесценция, спектр которой показан на рисунке 2. Спектр состоит из трех интенсивных максимумов на 457, 495 и 538 нм. Кроме того, на коротковолновом и длинноволновом крыльях спектра имеются слабовыраженные пики. Следует отметить, что полученный спектр длительной люминесценции антрацена совпадает со спектром АЗФ твердых растворов антрацена [6].

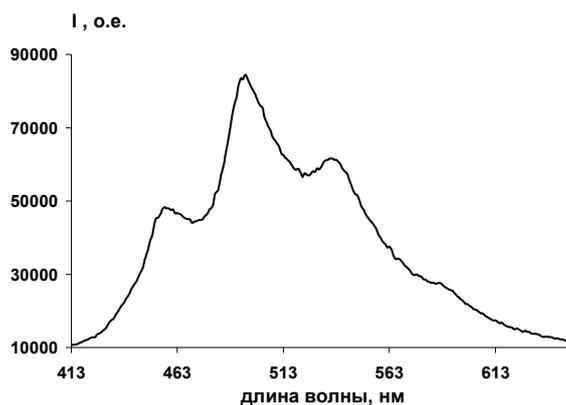


Рисунок 2. Спектр длительного свечения антрацена в порах анодированного алюминия

В [6], где изучалась аннигиляция триплетных экситонов ароматических молекул в Ленгмюр-Блоджет (ЛБ) пленках, наблюдаемая неэкспоненциальная кинетика затухания ЗФ хорошо описывалась комбинацией формально-кинетической и перколяционной моделей. Аналогичный подход был использован и в данном случае. Анализ показал, что в выбранном интервале температур начальная часть экспериментальных кинетических кривых хорошо аппроксимируется степенной функцией с показателем $n = 0,1-0,2$. Описание начальной части кинетики затухания в рамках формально-кинетической модели

для однородных сред свидетельствует об аннигиляции мигрирующих экситонов в наноклстерах со структурой, близкой к кристаллической.

Полная кинетика затухания свечения является неэкспоненциальной. Анализ кинетики затухания показал, что в начальные моменты времени после возбуждения ($t < 0,4$ мс) кривые затухания хорошо описываются степенной зависимостью вида $I_{DF} \sim t^{-n}$, а на дальних временах ($t > 0,4$ мс) наблюдается экспоненциальное затухание (рис. 3, 4).

Согласно [7] в перколяционно связанных кластерах константа скорости ТТА становится время-зависимым параметром и реакция ТТА описывается выражением:

$$d [T] / dt = -k (t) [T]^2. \quad (1)$$

Коэффициент скорости реакции ТТА, $k (t)$, выражается следующим образом:

$$k (t) \sim dS (t) / dt \sim t^{-h}; \quad 0 \leq h \leq 1, \quad (2)$$

где $S (t)$ — число мест, которые посетил возбуждение в процессе случайных блужданий.

Параметр h характеризует степень локальной неоднородности среды. Нижний предел, $h=0$, выражает движение в однородной среде. Верхний предел, $h=1$, характеризует движение в локально неоднородных кластерах.

С учетом того, что интенсивность фосфоресценции пропорциональна плотности триплетных возбуждений, а интенсивность АЗФ пропорциональна квадрату концентрации триплетов, временная зависимость $k (t)$ может быть найдена из следующего соотношения:

$$I_{DF} / I_{ph}^2 \sim k (t) \sim t^{-h}, \quad (3)$$

где I_{DF} — интенсивность аннигиляционной замедленной флуоресценции; I_{ph} — интенсивность фосфоресценции.

График $\ln (I_{DF} / I_{ph}^2)$ от $\ln (t)$ должен быть линейным с наклоном h . Зависимости $I_{DF} (t)$ от $I_{ph} (t)$ могут быть получены непосредственно из эксперимента. В случае отсутствия сигнала фосфоресценции параметр h может быть определен из графика зависимости $\ln (I_{DF})$ от $\ln (t)$ в предположении, что в анализируемом временном интервале концентрация триплетов $[T]$ остается постоянной.

Полученные для антрацена в порах оксида алюминия экспериментальные кривые затухания АЗФ показали, что на временах $t > 0,4$ мс кинетическая кривая достаточно хорошо описывается в рамках перколяционной модели (рис. 4).

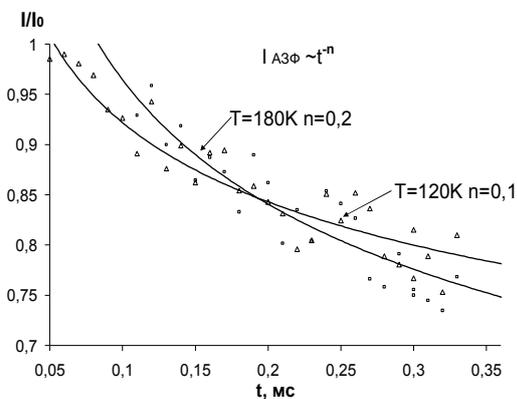


Рисунок 3. Кинетики АЗФ антрацена в порах анодированного алюминия при температурах 120 К; 180 К

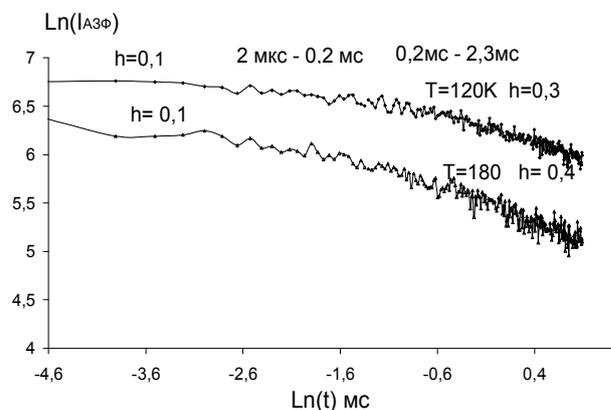


Рисунок 4. Описание кинетической кривой затухания АЗФ антрацена в рамках перколяционной модели

Графики $\ln (I_{DF})$ от $\ln (t)$ имеют два линейных участка с разными углами наклона во всем временном интервале. Увеличение температуры образца приводит к росту параметра неоднородности h .

Таким образом, наличие двух участков кинетической кривой с различными значениями параметра h свидетельствует о наличии в порах оксида алюминия кластеров из молекул антрацена с различной структурой. В интервале времени от 0 до 0,4 мс вид кривой затухания АЗФ определяется миграцией триплетных возбуждений в кластерах с кристаллической структурой [8]. На более поздних временах кинетика наблюдаемой АЗФ формируется в результате аннигиляции триплетов в перколяционных кластерах с более высокой локальной неоднородностью распределения частиц.

В [9, 10] было показано, что тонкие органические пленки характеризуются неоднородным уширением триплетных уровней. Это связано с различием межмолекулярного окружения вокруг каждого триплетного центра. Неоднородное уширение проявляется в температурном сдвиге полосы фосфоресценции или в зависимости интенсивности АЗФ от температуры. На рисунке 5 представлена зависимость интенсивности АЗФ антрацена от температуры в порах анодированного алюминия, измеренные через 2 мкс от момента начала фотовозбуждения. Полученная зависимость свидетельствует о том, что скорость миграции экситона зависит от температуры. Как видно из рисунка 5, наибольшая эффективность миграции экситона проявляется при $T = 140$ К.

Известно, что вследствие спин-селективности процесса ТТА интенсивность АЗФ зависит от напряженности внешнего магнитного поля. Влияние магнитного поля на аннигиляцию мигрирующих экситонов и диффузионно перемещающихся триплетных молекул в кристаллах и жидкостях подробно исследованы и обсуждены в работах ряда авторов [11, 12].

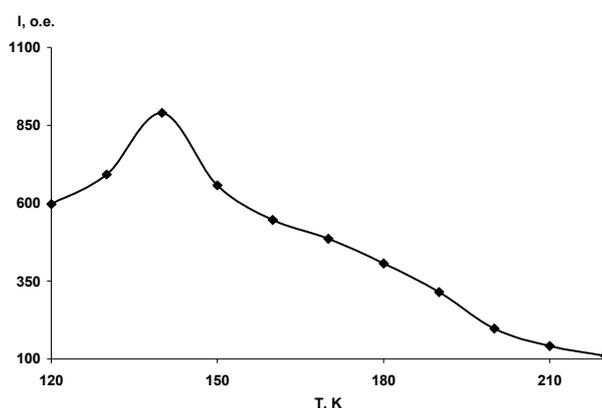


Рисунок 5. Температурная зависимость интенсивности АЗФ антрацена в порах анодированного алюминия

Исследования по влиянию внешнего магнитного поля на свойства АЗФ антрацена в анодированном алюминии были проведены при разных температурах образца. Величина магнитного эффекта оценивалась по относительному изменению интенсивности замедленной флуоресценции в магнитном поле и в отсутствие поля по формуле:

$$g(B) = \frac{I_{II} - I_0}{I_0} * 100\%, \quad (4)$$

где I_{II} и I_0 — интенсивности АЗФ в поле и без поля, соответственно.

На рисунке 6 а показано влияние магнитного поля на интенсивность АЗФ антрацена на разных временах регистрации при $T = 90$ К. Полученная зависимость является характерной для кристаллов ароматических молекул. Из рисунка видно, что в области от 0 до 0,1 Тл наблюдается положительный магнитный эффект. После $B = 0,1$ Тл происходит изменение знака магнитного эффекта. Максимальное значение отрицательного магнитного эффекта достигается при $B = 0,5$ Тл и составляет 29 %.

Величина и знак наблюдаемого магнитного эффекта зависят от времени измерения интенсивности АЗФ после возбуждающего лазерного импульса. Максимальное значение положительного эффекта составляет 5 % для $t_{изм} = 2$ мкс. Со сдвигом времени измерения в сторону увеличения величина эффекта уменьшается. Например, для $t_{изм} = 10$ мкс $g(B)$ составляет 2 %, а при $t_{изм} = 0,2$ мс магнитный эффект становится отрицательным.

Согласно рисунку 5 характер миграции триплетного экситона зависит от температуры. В этой связи следовало ожидать и зависимость величины $g(B)$ от температуры. Результаты по влиянию внешнего магнитного поля на интенсивность АЗФ антрацена при температурах $T = 140$ К и $T = 90$ К качественно совпадают.

Для температуры $T = 200$ К (рис. 6 б) при измерении величины магнитного эффекта через $t_{изм} = 2$ мкс от начала лазерного импульса положительного магнитного эффекта не наблюдается. С увеличением времени регистрации величина отрицательного магнитного эффекта изменяется от 14 % до 29 % при изменении времени регистрации от 2 до 250 мкс.

Рост величины $g(B)$ от $t_{\text{изм}}$ свидетельствует об увеличении вклада в интегральную интенсивность АЗФ парной аннигиляции в перколяционных кластерах.

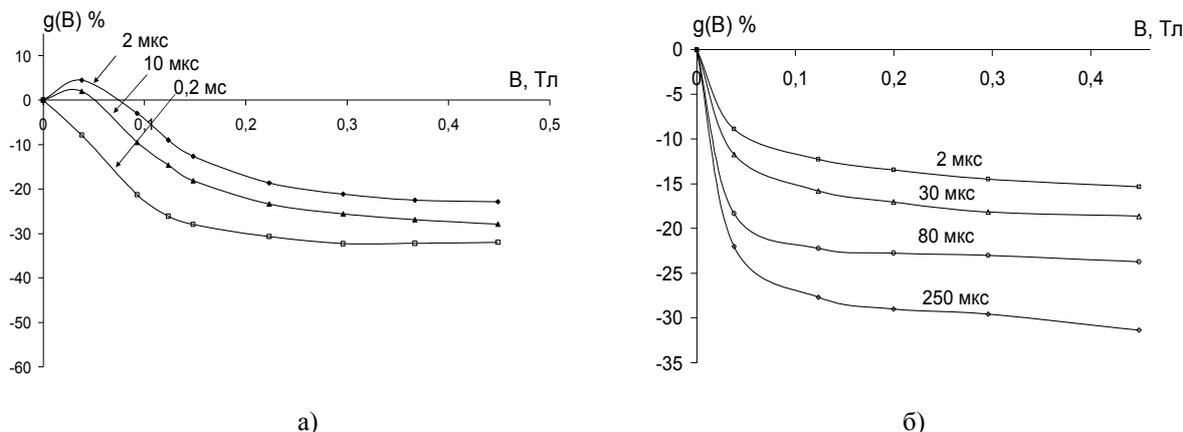


Рисунок 6. Влияние магнитного поля на интенсивность АЗФ антрацена в порах анодированного алюминия при $T = 90$ К (а) и при $T = 200$ К (б)

Таким образом, проведенные исследования показали, что при внедрении в наноразмерные поры анодированного алюминия молекулы антрацена группируются в кластеры с квазикристаллической структурой и перколяционно связанные кластеры. Аннигиляция мигрирующих триплетных возбуждений в кластерах первого типа определяет вид начальной части ($t < 0,4$ мс) кинетики затухания АЗФ. Долговременная часть кинетической кривой формируется аннигиляцией триплетов в перколяционных кластерах. Внутренняя локальная неоднородность структуры кластеров приводит к дисперсии триплетных уровней.

Изучение влияния магнитного поля на АЗФ показало, что при температурах, близких к температуре кипения жидкого азота, зависимость величины модуляции скорости ТТА от магнитной индукции является характерным для кристаллов ароматических молекул. Из этого можно сделать вывод о том, что в этих условиях миграция триплетных возбуждений осуществляется по триплетным уровням одинаковой энергии в ограниченной области пространства.

Авторы выражают благодарность А.К.Аймуханову за помощь в проведении эксперимента и полезные дискуссии.

References

- 1 *Mikhelashvili M.S., Mikhaeli A.M.* Nonlinear Luminescence Quenching in Restricted Geometries // J. Chem. Phys. 1992. — Vol. 96. — № 12. — P. 4766–4768.
- 2 *Mikhelashvili M.S., Mikhaeli A.M.* Charge Transfer in Restricted Geometries: Binary Approximation // J. Chem. Phys. — 1994. — Vol. 98. — № 33. — P. 8114–8117.
- 3 *Kucherenko M.G.* Kinetika of static nonlinear self-suppression of a luminescence in colloidal systems // The Colloid. Magazine. 1998. — T. 60. — № 3. — P. 380–388.
- 4 *Tomashev N.D., Tjukina M.N. and Zalivalov F.P.* Tolstoslojnoe anodizing of aluminum and aluminum alloys. — M.: Mashinostroenie, 1968. — 157 p.
- 5 *Aimuhanov A.K., Afanasev D.A., Gimazetdinov R.Zh., Ovchinnikov V.A.* The automated complex for measurement of stationary spectra of fluorescence and кинетики the slowed down luminescence. Perspective technologies the equipment and analytical systems for materials technology and nanomaterials: Materials of I International Kazhstansko-Russian-Japanese scientific conference. — Ust-Kamenogorsk: BKG TU, 2008. — P. 129–136.
- 6 *Ibrayev N.Kh., Latonin V.A.* Decay kinetics of the delayed annihilation fluorescence of aromatic molecules in Langmuir-Blodgett films // Phys. Solid State. — 1999. — Vol. 41. — № 4. — P. 664–667.
- 7 *Kopelman R.* Carrying over of energy in the mixed molecular crystals. Spectroscopy and dynamics excitations in the condensed molecular systems. — M.: Nauka, 1987. — P. 61–91.
- 8 *Aimuhanov A.K., Ibrayev N.Kh., Kubenova M.M.* Migration triplet of triplet electronic excitation in of the anodized aluminum. St.P.: Sbornik trudov: VII International conference «Optika-2011». — St.Petersburg State University, ITMO, 2011. — P. 369–371.
- 9 *Ibrayev N.Kh.* Influence of temperature on migration triplet exciton in films Langmuir-Blodgett // Optic and spectroscopy. — 2002. — T. 93. — № 2. — P. 258–260.

10 *Ibrayev N.Kh., Makhanov K.M.* Temperature and magnetic field influence on annihilation delayed fluorescence of aromatic molecules in Langmuir-Blodgett films // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* — 2002. — Vol. 384. — P. 25–31.

11 *Atkins P.W., Evans G.T.* Magnetic field effects on chemiluminescent fluid solutions. — *Molecular Physics.* — 1975. — Vol. 29. — № 3. — P. 921–935.

12 *Merrifield R.E.* Theory of magnetic field effects on the mutual annihilation of triplet excitons // *J.Chem. Phys.* 1968. — Vol. 48. — № 9. — P. 4318–4319.

М.М.Кубенова, Н.Х.Ибраев

Анодталған алюминий кеуектеріндегі триплеттік электрондық қозулардың мигмиграциясы

Мақалада анодталған алюминий кеуектеріндегі антрацен молекуласының триплет-триплеттік аннигиляциялық электронды қозуларының нәтижелері көрсетілген. Қозу күйінің бастапқы ($t < 0,4$ мс) уақытында, өшудің кинетикалық қисықтары $I_{DF} \sim t^{-n}$ тәуелділігінде, ал $t > 0,4$ мс уақыт аралығында кинетикалық қисықтары перколяциялық модель шегінде жақсы сипатталатыны анықталды. Анодталған алюминийдің наноөлшемді кеуектеріне енгізілген антрацен молекуласы квазикристалды кластерлі құрылымдарға және перколяциялық кластерлерге жіктеледі. Аннигиляциялық триплет-триплеттік магниттік өрісті жылдамдығының модуляциялары ретінде көрсетілді, молекулалық кристалдарға тән тәуелділік сұйық азоттың қайнау температураларына жақын температураларында болып табылады, кластер ішіндегі ауытқу ерекшелігі температураның жоғарлауында және ерітінділердегі бөлшектердің ұқсас диффузиясы қалыптасады. Кластерлердің құрылымының ішкі локалды біртекті еместігі, триплет деңгейлерінің дисперсиясына алып келетіні дәлелденді.

М.М.Kubenova, N.Kh.Ibraev

Influence of temperature and magnetic field on delayed fluorescence anthracene in pore oxide of aluminium

In this work results of research of features of photoreaction a triplet-triplet annihilation of molecules anthracene in pore of anodized aluminum (ADF) are presented. It is established that during the initial moments of time after excitation ($t < 0,4$ ms) kinetic curve attenuations are well described by sedate dependence of kind $I_{DF} \sim t^{-n}$, and on times $t > 0,4$ ms kinetic curves are well enough described in frameworks percolating models. It is proved that at introduced in nanosize a time of the anodized aluminium of a molecule anthracene is grouped in cluster with quasicrystal structure and percolating connected cluster. Modulations of speed a triplet-triplet annihilation a magnetic field has shown that at temperatures close to temperature of boiling of liquid nitrogen dependence is characteristic for crystals of aromatic molecules, at increase in temperature specificity insidecluster wanderings becomes similar diffusion of particles in solutions. It is shown that internal local heterogeneity of structure clusters leads to a dispersion triplet-triplet levels.

М.А.Кумахов

Институт рентгеновской оптики, Москва, Россия (E-mail: iroptic@list.ru)

Эффект многократного бесконтактного поворота заряженных частиц в полом круглом стеклянном кольце

В работе впервые представлены экспериментальные результаты существования нового физического эффекта — многократного (многомиллионного) поворота заряженных частиц в круглом полом электризованном стеклянном кольце. При токе инжекции от внешнего источника 1 миллиампер в кольце удалось получить ток в 1,5 кА. Вакуум поддерживался на уровне 10^{-11} мм рт. ст. Обсуждены основные особенности движения частиц в кольце. Рассмотрены некоторые применения этого эффекта.

Ключевые слова: вакуум, траектория заряженных частиц, коллайдер, электризация, коэффициент захвата, магнитное поле

Введение

Поворот пучка заряженных частиц в современной технике осуществляется в магнитных полях. В однородном магнитном поле частицы движутся по окружности, при этом радиус окружности определяется законом Лармора. На этом принципе основана работа циклических ускорителей, синхротронов, коллайдеров и т.д. [1–4].

Современная физика высоких энергий и ускорительная техника эффективно используют возможность движения частиц в магнитных полях. Однако эта техника имеет серьезные ограничения.

Радиус частицы, энергия частицы и величина магнитного поля жестко связаны. При увеличении энергии частиц необходимо увеличивать радиус и величину магнитного поля. При больших энергиях $\sim 10^{12}$ эВ необходимо использовать поле примерно несколько Тесла и радиус больше одного километра.

Такие большие коллайдеры и ускорители крайне дороги. Кроме того, токи в магнитных полях невелики, обычно меньше 1 ампера.

В [2] была обоснована принципиально новая возможность управления траекториями заряженных частиц — их многократный бесконтактный поворот в диэлектрических каналах с наэлектризованными стенками. При этом электризация стенок производится самими частицами, которые инжектируются в полый канал, имеющий форму круга.

Прохождение заряженных частиц в полом кольцевом круге

При прохождении заряженной частицы, например электрона, по кругу, на электрон действуют две силы:

1. Центробежная сила, F_c :

$$F_c = \frac{2E}{R}, \quad (1)$$

где E — энергия частицы; R — радиус круга. Эта сила «стремится» выбросить частицу из круга.

2. Электростатическая сила F_e возникает при взаимодействии электрона с наэлектризованной внутренней стенкой кольца. Эта сила удерживает частицу в круге.

Эту силу можно оценить в первом приближении по формуле:

$$F_e \approx \frac{2U_0 X}{l^2}, \quad (2)$$

где U_0 — величина потенциального барьера; l — полуширина канала в круге (внутренний радиус кольца); координата X отсчитывается от центра круга.

Величина потенциального барьера связана с электрической прочностью материала круга, U_{np} , соотношением:

$$U_0 = Q \times U_{np} \times d, \quad (3)$$

где Q — заряд частицы; d — толщина стенки круга.

Например, для стекла марки С-48-3 и ситалла СТ-50-2 $U_{np} = 2 \times 10^5$ В/мм и $2,5 \times 10^5$ В/мм, соответственно, при комнатной температуре [2].

Частица будет двигаться в круге при условии $F_e > F_u$, т.е.

$$\frac{U_0 * X}{1^2} > \frac{E}{R}, \quad (4)$$

максимальное значение X равно 1, т.е.

$$\text{при } \frac{U_0}{1} > \frac{E}{R} \quad (5)$$

или

$$\text{при } R > \frac{1E}{U_0}. \quad (6)$$

В наших экспериментах (см. ниже) при $E \approx (15 \div 20)$ кэВ, $R \approx 15$ см; d —(толщина стенок круга) ≈ 3 мм и $1 \div 2$ мм, условие (6) легко выполнялось, т.е. электроны стабильно поворачивались в полой стеклянной трубе.

Эксперименты

Первые эксперименты по повороту пучков были начаты летом 2009 г. Затем они были продолжены в 2010 г. Летом 2010 г. удалось повернуть пучок на 360 градусов. В этом эксперименте использовался круг с радиусом ≈ 20 мм, внутренним диаметром круга ≈ 6 мм и толщиной стенки ≈ 1 мм. Энергия электронов была около 30 кэВ.

В дальнейшем удалось повернуть пучок на 675 градусов. В обоих случаях трансмиссия пучка была близка к 100 %. В этих экспериментах имело место однократное прохождение пучка по незамкнутой траектории.

Затем был реализован принципиально новый эксперимент прохождения частиц по замкнутой траектории, когда частицы многократно, многие десятки и сотни миллионов раз проходят по одному и тому же кругу, т.е. по замкнутой траектории.

Первый удачный эксперимент был выполнен в конце апреля 2011 г. В ходе которого удалось получить в круге ток ~ 100 ампер при токе инжекции 300 микроампер.

В дальнейшем, в мае 2011 г., удалось получить ток около 850 ампер. Однако в этих экспериментах токи получались кратковременные, так как быстро нарушался вакуум. В последующем удалось получить стабильный пучок на уровне 500 ампер, который вращался в круге около 5 мин. Во всех этих экспериментах метод инжекции пучка был недостаточно хорошим. Поэтому стабильность тока и повторяемость были недостаточны.

Эти проблемы удалось решить в ноябре 2011 г. При токе инжекции 1 мА в круге удалось получить стабильный ток в 1, 5 кА. Таким образом, в круге удалось получить ток, который в полтора миллиона раз превосходил ток инжекции от внешнего источника. Радиус круга был 140 мм, внутренний диаметр круга 6 мм, толщина стенки 3 мм. Энергия электронов была равна 10 кэВ.

Полученный результат не является оптимальным. Расчет показывает, что при 100 % захвата частиц в круг, ток должен быть на уровне 100 кА. Поэтому в настоящее время предпринимаются меры для резкого увеличения коэффициента захвата инжектируемых в круг частиц.

Применения

Рассмотренный эффект найдет многочисленные применения [2]. Кратко рассмотрим некоторые из них.

1. Техника коллайдеров.

Наиболее важным параметром коллайдеров является светимость пучка, пропорциональная квадрату плотности сталкивающихся частиц. Наибольшей яркостью обладает *Большой адронный коллайдер (LHC) (CERN)*.

В перспективе его светимость будет равна 10^{34} частиц/(см²с) (сейчас на 2–3 порядка ниже).

Рассмотренная новая техника и полученные результаты говорят о возможности увеличения светимости по сравнению с коллайдером в CERN на 14–16 порядков. К тому же этот коллайдер будет намного меньше и дешевле.

2. Новые ускорители.

На базе рассмотренного эффекта может быть создано новое поколение мощных дешевых компактных ускорителей, которые найдут широкое применение в технике и медицине.

3. Новый источник электромагнитного излучения.

Круг с вращающимся в нем электронным пучком является новым источником направленного излучения в широком спектральном диапазоне от радиочастот до рентгеновского и гамма-излучения. По интенсивности он намного превзойдет существующие источники синхротронного излучения [2]. К тому же он на порядки будет дешевле.

4. Другие применения.

Имеется еще множество других применений [2].

В том числе использование магнитной индукции, возникающей вокруг кольца, когда ток в нем нарастает и убывает.

Другим интересным применением является организация встречных пучков дейтерия и трития с выходом интенсивных термоядерных нейтронов. Оценки [2] показывают, что такой источник представляет большой практический интерес для энергетики.

References

- 1 *Fetisov G.V.* Synchrotron radiation. — М.: Fizmatlit, 2007.
- 2 *Kumahov M.A.* Patent claim. № 2011122945 from 08.06.2011.
- 3 Manual on electrotechnic materials. — М.: Energoatomizdat, 1987. — Vol. 2. — 207 p.
- 4 *Kumahov M.A., Tegaev R.I.* Experiments of multipleturn of electron beams in the hollow round ring. // Vestnik KarSU. Ser. Physics. — 2012. — № 1 (65). — P. 34, 35.

М.А.Кумахов

Қуыс дөңгелек шыны сақинада зарядталған бөлшектердің көпретті бұрылу эффектісі

Мақалада дөңгелек сақина тәрізді тұйық қуыс жүйеде зарядталған бөлшектерді көп рет бұрудың негізгі ерекшеліктері қарастырылған. Ток көзінің инжекция тоғы 1 миллиампер болғанда сақинадағы токтың шамасы 1,5 кА жетті. Сақинадағы вакуум деңгейі 10^{-11} мм сн. бағ. Эксперимент нәтижелері жаңа физикалық құбылыс — дөңгелек электрендірілген шыны сақинада бөлшектің контактісіз көп ретті бұрылу құбылысының мүмкін екендігін көрсетті. Қысқаша бұл эффектінің қолданылуы келтірілген.

M.A.Kumakhov

Effect of multiple non-contacting turn of charged particles in the hollow round glass ring

The basic specificities of multiple turn of charged particles in the closed hollow electrified systems type of a round ring (toroid) are considered. For a current injection from an external source 1 mA in the ring managed to obtain a current of 1.5 kA. Vacuum was supported at level of 10–11 mm of mercury column. The main features of the motion of particles in the ring are discussed. Some applications of this effect are considered.

М.А.Кумахов, Р.И.Тегаев

Институт рентгеновской оптики, Москва, Россия (E-mail: iroptic@list.ru)

Эксперименты по многократному повороту электронных пучков в полом круглом кольце

В работе впервые представлены экспериментальные результаты существования нового физического эффекта — многократного (многомиллионного) поворота заряженных частиц в круглом полом наэлектризованном стеклянном кольце. При токе инжекции от внешнего источника 1 миллиампер в кольце удалось получить ток в 1,5 кА. Обсуждены основные особенности движения частиц в кольце. Рассмотрено применение этого эффекта.

Ключевые слова: ток инжекции, многократный поворот, заряженные частицы, стеклянное кольцо, внешний источник, физический эффект.

Введение

Возможность многократного поворота заряженных частиц в диэлектрических каналах впервые была предложена в [1]. Этот эффект открывает крайне важные применения в ряде областей техники, включая физику коллайдеров, ускорителей, энергетику и т.д. В данном сообщении рассмотрены первые эксперименты, в которых реализован эффект многократного поворота.

Эксперименты по однократному повороту частиц. Первые эксперименты были проведены в конце мая — начале июня 2010 г. При этом использовались стеклянные капилляры с радиусом ~20 мм, внутренним диаметром 6 мм и толщиной стенки ~1 мм. Нам удалось повернуть пучки на 360°.

Другой успешный эксперимент по бесконтактному повороту электронов был осуществлен осенью 2010 г. На рисунке 1 показана фотография спиралевидного стеклянного капилляра. Внешний диаметр капилляра составляет 140 мм, внутренний — 7 мм.

При этом с высокой точностью удалось получить 100 % трансмиссию пучка при повороте на 360°.

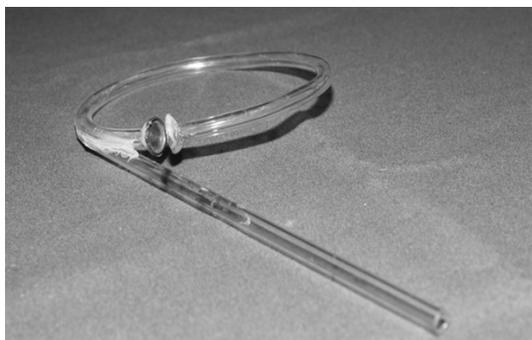


Рисунок 1. На этом капилляре был осуществлен поворот на 360 градусов. В дальнейшем он был разделен для ряда новых экспериментов

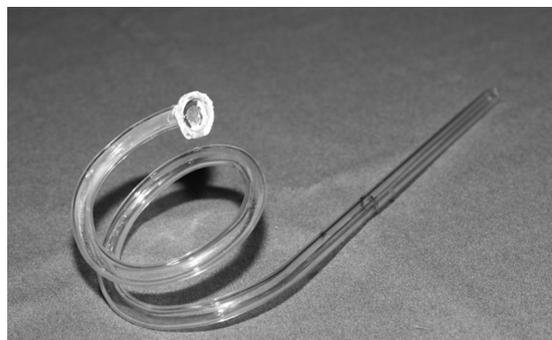


Рисунок 2. Спиралевидный капилляр, на котором был осуществлен поворот на 675°

Следующий поворот пучка был на 675°. Эта поворотная система показана на рисунке 2.

Ее параметры следующие: внешний диаметр равен 70 мм, внутренний — 5 мм. При этом также удалось получить 100 % трансмиссию пучка при ее повороте на 675°.

Эксперименты по многократному повороту частиц

Указанные в предыдущем пункте эксперименты представляют собой однократное прохождение электронов по незамкнутой траектории. После этих экспериментов одним из авторов (М.А.Кумахов) был предложен принципиально новый эксперимент — эксперимент по многократному прохождению частиц по замкнутой траектории, когда частица многократно, многие десятки и сотни миллионов раз проходят по одному и тому же кругу, т.е. по замкнутой территории.

Этот гораздо более сложный эксперимент проводился на круге с радиусом $R = 140$ мм. Внутренний диаметр капилляра составлял несколько мм.

В этом эксперименте мы столкнулись с огромными экспериментальными трудностями. Они касались создания очень высокого вакуума $\sim 10^{-11}$ торр. Вторая трудность заключалась в создании метода хорошей инжекции пучка в круге. Третья трудность — метод измерения тока в круге. Все эти трудности удалось решить к осени 2011 г.

Первый удачный эксперимент был выполнен в конце апреля 2011 г. В этом эксперименте удалось получить в круге ток ~ 100 А при токе инжекции 300 μ А.

В дальнейшем, в мае 2011 г., удалось получить ток около 850 А. Однако в этих экспериментах токи получались кратковременными, так как быстро нарушался вакуум. В последующем удалось получить стабильный пучок на уровне 500 А, который вращался в круге около 5 мин. Во всех этих экспериментах метод инжекции пучка был недостаточно хорошим.

Действительно, при энергии электрона ~ 20 кэВ скорость электрона составляет $\sim 8.3 \times 10^9$ см/с. Поэтому в круге радиусом ~ 140 мм такой электрон вращается с частотой 10^8 с.⁻¹.

При токе инжекции 300 μ А, если бы удалось инжектировать 100 % частиц, то в круге ток был бы равен $300 \times 10^{-6} \text{ А} \times 10^8 = 3 \times 10^4$ А, т.е. 30 килоампер.

Мы же получили только 100 ампер, т.е. в 300 раз меньше. Это означает, что в этих экспериментах только 1 микроампер тока из 300 попадает в круг. Поэтому были предприняты серьезные усилия по улучшению инжекции. Эти усилия увенчались успехом осенью 2011 г.

При токе инжекции ~ 1 миллиампер удалось получить ток в круге, равный несколько килоампер. При этом удалось добиться стабильности и повторяемости результатов.

References

- 1 Kumahov M.A. Patent claim № 2011122945 from 08.06.2011.

М.А.Кумахов, Р.И.Тегаяев

Қуыс дөңгелек шыны сақинада электрондар ағынын көпретті бұруға арналған эксперименттер

Электрондарды дөңгелек шыны тороидта көп рет бұрудың мүмкіндіктері алғаш эксперимент жүзінде көрсетілді. Электрондардың энергиясы бірнеше кэВ-тан бірнеше ондаған кэВ-қа дейін өзгерген. Вакуум деңгейі 10^{-11} мм сн. бағ. Эксперимент барысында бөлшектер бірнеше жүз миллион айналым жасады. Тороидтағы ток бірнеше килоамперге жетті. Алынған нәтижелер техникада, өндірісте, ғылымда жаңа мүмкіндіктерге жол ашады.

M.A.Kumakhov, R.I.Tegayev

Experiments of multiplturn of electron beams in the hollow round ring

The basic specificities of multiple turn of charged particles in the closed hollow electrified systems type of a round ring (toroid) are considered. For a current injection from an external source 1 mA in the ring managed to obtain a current of 1.5 kA. The main features of the motion of particles in the ring are discussed. Some applications of this effect are considered.

D.M.Sergeyev^{1,2}, K.Sh.Shunkeyev¹¹Aktobe State Pedagogical Institute (E-mail: serdau@rambler.ru);²Military Institute of Air Defense Forces, Aktobe

4e-transport of Josephson current in weak links and anharmonic dependence by a current-phase

Within the limits of the Bose-Einstein condensation (BEC) model the possibility of bosons tunneling with a charge $4e$ (further 4e-bosons) through Josephson weak links (JWL) on the basis of exotic superconductors (SC) is considered. It is shown that tunneling of 4e-bosons through Josephson junction (JJ) leads to a deviation of supercurrent value from a standard harmonic function. On the basis of a hypothesis of 4e-transport of a supercurrent the formation of half-integer steps of Shapiro on a current-voltage characteristic (CVC) JJ with an anharmonic relation a current-phase (RCP) under the influence of high-frequency (HF) a signal, the appearance of minimums in dependence of a supercurrent on the magnetic flux at half-integer values of the normalised on fluxoid of an external flux (Φ/Φ_0) are interpreted.

Key words: Tunneling, Josephson junction, bosons, the superconducting current, Shapiro steps, the current-phase relation, the external magnetic field.

1. Introduction

It is known that the cuprate high-temperature SC (HTSC) have the granular structure and owing to midget of a coherence length $\xi \sim 1 \text{ nm}$ in HTSC grains form JWL in them [1]. (Defects in crystalline structure HTSC can operate as weak links too). Through such JWL both usual transport of Cooper pairs ($2e$), and unusual 4e-transport of a supercurrent can be carried out [2], (here e — an electron charge). An unusual 4e-transport of a supercurrent in the core is carried out in the exotic SC in which the coherence length (the size of Cooper pairs) $\xi \sim \hbar v_F / k_B T_c$ is comparable or less than medial distance between Cooper pairs s (here \hbar — Planck constant, k_B — Boltzmann constant, v_F — Fermi velocity of an electron, T_c — critical temperature): $\xi \leq s$, when in BCS-SC $\xi \gg s$. Small coherence length ξ , interelectronic distance s and $\xi \leq s$, shows that the suitable theory for the description of the exotic SC is the theory (model) BEC, i.e. the description by means of condensation of bosons with a charge $2e$ ($2e$ -bosons) [3].

However, in the model BEC the existence of 4e-bosons (bi-Cooper pairs) is possible, for example, in the work [4] the microscopic theory of a superfluidity and the SC on the basis of two-stage Fermi-Bose liquid is constructed and it is shown that the phase transition is accompanied by linking of bosons, i.e. the formation of a pair Bose condensates with a $4e$ charge from the single particle with a $2e$ charge.

2. Anharmonicity of a supercurrent dependence on the phase difference

In the BEC model it is supposed that $2e$ -bosons appear as a result of the Cooper interaction, and their relative quantity is spotted Boltzmann factor $\exp(-\Delta/T)$, where Δ — the characteristic energy of superconducting interaction. In the low-temperature field $T \ll \Delta$ the concentration of electronic pairs is exponentially incremented, and, on the contrary, at $T \gg \Delta$ exponentially decreases. According to the two-liquid model we present an electronic liquid to the SC state in the form of the sum of normal and SC components: $n = n_s + n_n$, where n_s , n_n — concentration of SC and normal electrons. For the exotic SC n_s represents the mixture consisting of the concentration of $2e$ - and $4e$ -bosons (n_{2e} , n_{4e}):

$$n_s = n_{2e} + n_{4e}. \quad (1)$$

Having admitted the existence of 4e-bosons in the SC, it is natural to guess the possibility of their (partial) tunneling through JJ (4e-transport of a supercurrent) besides an usual tunneling of $2e$ -bosons. If a standard dependence of a supercurrent through JJ on a phase difference between wave functions on the different sides of a barrier is featured by a sinusoidal function [5]:

$$I_s(\varphi) = I_c \sin \varphi, \quad (2)$$

(where I_c — critical current, φ — phase difference), does the presence of 4e-bosons in the SC influence the supercurrent magnitude (1) proceeding through JJ? For the determining of a supercurrent within the limits of

the semiclassical theory of the SC it is sufficient to know the change of electrons SC density in the system with the velocity dn_s/dt [6], i.e. $I_s \sim dn_s/dt$. Taking into consideration (1) in I_s we have:

$$I_s \sim \frac{dn_{2e}}{dt} + \frac{dn_{4e}}{dt} = I_{2e} + I_{4e}. \quad (3)$$

The $4e$ -condensate is characterised by the presence of the quasilong-range order in correlators $\exp[2i(\chi_1 - \chi_2)]$, where χ_1, χ_2 — phases of order parameters of two SC [7]. In the usual superconducting correlator the quasilong-range order misses. Considering the quasilong-range order for the $4e$ -condensate the expression (3) can be written as the following:

$$I_s \sim I_1 (\exp[i\varphi] - \exp[-i\varphi]) + I_2 (\exp[2i\varphi] - \exp[-2i\varphi]), \quad (4)$$

where $\varphi = \chi_1 - \chi_2$ — phase difference, I_1, I_2 — constant components of a current.

Using property of a hyperbolic sine $\operatorname{sh}ix = i \sin x$ and having designated $I_{c1} = 2iI_1, I_{c2} = 2iI_2$ from (4) we have:

$$I_s(\varphi) = I_{c1} \sin \varphi + I_{c2} \sin 2\varphi, \quad (5)$$

where I_{c1}, I_{c2} — critical currents of the first and second harmonics. From (4), (5) it is obvious that a supercurrent dependence on the phase difference is deviated from the standard sinusoidal shape (2), i.e. becomes anharmonic (as well as in [8]). For an estimate of influence of the second harmonic on RCP we input coefficient of an anharmonicity $k = I_{c2}/I_{c1}$ and representing the value I_{c2} in (5) through I_{c1} we have:

$$I_s(\varphi) = I_{c1} \sin \varphi + kI_{c1} \sin 2\varphi. \quad (6)$$

In our case the influence of anharmonicity RCP on JJ at $k = 0,1 \div 0,8$ is studied, relying on the experimental data where anharmonicity RCP is shown by the presence of the second harmonic [9].

3. Influence of the $4e$ -transport of a supercurrent on the properties of Josephson weak links

It is known that on CVC JJ with anharmonic RCP under the influence of exterior HF radiations are observed half-integer steps of Shapiro at voltages $V_m = \hbar\omega m/4e$, besides usual integer which arise in JJ with harmonious RCP at voltages $V_m = \hbar\omega m/2e$, where ω — frequency of external HF signal, m — integer (fig. 1). In the work [10] are considered various reasons of occurrence of half-integer steps in CVC JJ related to terminal capacity JJ, large width of junction and nonsinusoidal RCP, in the work [11] the version of one of the reasons of a half-integer step formation with the increase of plasma frequency JJ under the influence of an anharmonicity has been offered. On the fig. 1 the results of the numerical modelling are presented taking into account an anharmonicity of a view (6) within the limits of resistive model JJ [12] (a continuous curve 1) and experiment (a dotted curve 2) at an exterior irradiation on frequency of 400 GHz [10].

We anharmonicity RCP which has arisen owing to $4e$ -transport of a supercurrent, in similar systems occurrence of half-integer steps it is possible to explain with the presence of $4e$ -bosons. In an usual $2e$ -mode, Shapiro steps arise in the result of influence on them by exterior HF signal with the frequency multiple to $f = \omega/2\pi$ at voltages [13]:

$$V_{2e} = \frac{m\hbar}{2e} \omega = \frac{m\hbar}{2e} \cdot 2\pi f = m\Phi_0 f, \quad (7)$$

where \hat{O}_0 — magnetic flux quantum (fluxoid). In a mode of $4e$ -transport of a current in the formula (7) we replace $2e \rightarrow 4e$, Shapiro steps should appear twice more often (fig. 1, vertical dashed lines — for $4e$ -mode, and a dash-point line — for $2e$ -mode):

$$V_{4e} = \frac{m\hbar}{4e} \omega = \frac{m\hbar}{4e} \cdot 2\pi f = \frac{m\Phi_0}{2} f = \frac{V_{2e}}{2}. \quad (8)$$

So, in the combined mode from $2e$ and $4e$ modes we can observe at voltages V_{2e} usual integer (7), and at V_{4e} — half-integer of Shapiro steps (8).

One more feature of JJ with anharmonicity RCP is the display of minimums depending from a supercurrent on the magnetic flux $I_s(\Phi)$ at half-integer values of the normalised on fluxoid an exterior magnetic flux [14].

Let's consider the magnetic flux influence on JJ taking into account $4e$ -transport of a supercurrent. As in a classical variant [15], let the axis x lies in the plane JJ, and the magnetic field is guided along an axis z , and along an axis y the field with a size d is shaped, where there is a magnetic field.

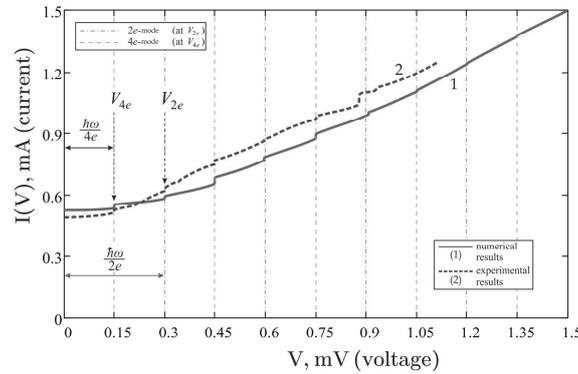


Figure 1. Half-integer steps of Shapiro on CVC JJ

At such standing JJ using the modernised equation of Ferrell-Prange we find $\varphi(x)$, interposing $\varphi(x)$ into expression of a current density j_s according to (6), having integrated j_s on x along junction and after simple transformations we have the formula for the maximal value of a supercurrent:

$$I_{\max} = I_c \left| \frac{\sin(\pi\Phi/\Phi_0)}{\pi\Phi/\Phi_0} + \frac{k \sin(2\pi\Phi/\Phi_0)}{2\pi\Phi/\Phi_0} \right|, \quad (9)$$

Dependence of the maximal supercurrent (9) at various values k is represented on the fig. 2 (a-d). As it is seen, in the case of anharmonicity besides «traditional» minimums at the integer values $\Phi/\Phi_0 = 0; 1; 2; \dots$, at half-integer values $\Phi/\Phi_0 = 0,5; 1,5; 2,5; \dots$ are seen minimums (fig. 2, vertical dashed lines).

In our case the occurrence of minimums is caused with the presence and transport of $4e$ -bosons: $\Phi = m\Phi_0/2 = mh/4e$, and standard minimums with $2e$ -transport of a supercurrent: $\Phi = m\Phi_0 = mh/2e$, where m – integer.

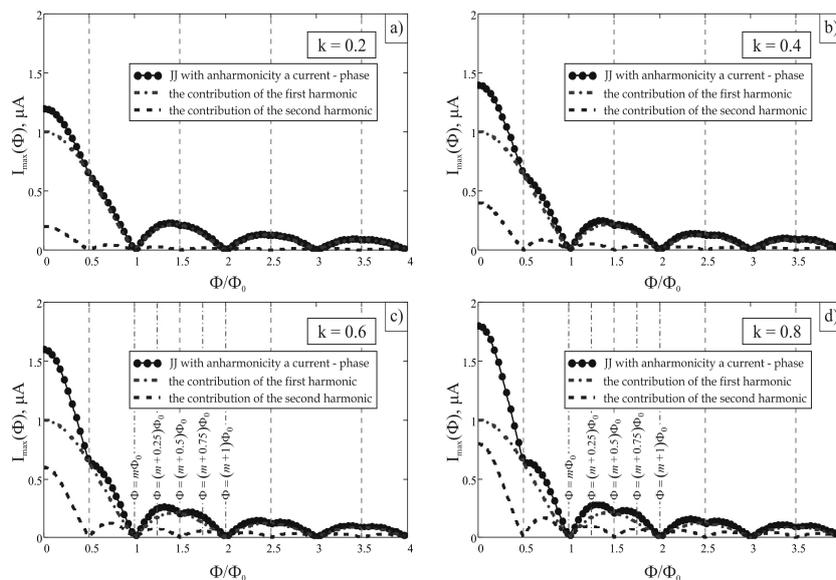


Figure 2. Dependence of a supercurrent on the magnetic flux at $k = 0,2$ (a); $0,4$ (b); $0,6$ (c); $0,8$ (d)

4. Conclusion

Thus, it is ascertained, that in JJ on the basis of the SC described by the BEC model where probably $4e$ -transport of a supercurrent because of the presence of $4e$ -bosons is observed anharmonicity RCP (a diversion

of a supercurrent magnitude from the standard sinusoidal function). In similar systems the appearance of the following phenomena is possible: occurrence of half-integer Shapiro steps on CVC at a voltage V_{4e} (8); if in the JJ with sinusoidal RCP at the integer values Φ/Φ_0 the mixed state is absolutely labile, and is stable only in half-integer values Φ/Φ_0 , while in the JJ with anharmonic RCP the relative instability of the mixed state is observed both at the integer and half-integer values Φ/Φ_0 ; at values $\Phi = (m + 0,25)\Phi_0$ and $(m + 0,75)\Phi_0$ the maximal stability of the mixed state is developing and the increase of k stimulates the stability of the mixed state in these points (fig. 2 c, d).

References

- 1 *Parinov I.A.* Microstructure and Properties of high-Temperature Superconductors. — New York: Springer-Verlag, 2007. — P. 51.
- 2 *Dzhumanov S.* Possible insulating, metallic and superconducting states in doped high – Tc superconductors // Solid State Communications. — 2000. — Vol. 115. — P. 155–160.
- 3 *Gantmakher V.F.* Localized superconducting pairs // Fizika Nizkich Temperatur. — 2011. — Vol. 37. — № 1. — P. 71–83.
- 4 *Dzhumanov S., Baimatov P.J., Baratov A.A. and Rahmatov N.I.* Single particle and pair condensation of an attracting Bose-gas of cooperons and bipolarons – key to the superconductivity // Physika. — 1994. — Vol. 235. — P. 2339–2340.
- 5 *Josephson B.D.* Possible new effects in superconductive tunnelling // Phys. Lett. — 1962. — Vol. 1. — P. 251–253.
- 6 *Feynman R.P., Leighton R.B. and Sands M.* The Feynman Lectures on Physics. — Mir (Addison Wesley). — 1977. — Vol. 9. — P. 249.
- 7 *Rizzi M., Cataudella V. and Fazio R.* 4e-condensation in a fully frustrated Josephson junction diamond chain // Phys. Rev. B. — 2006. — Vol. 73. — P. 100502(R).
- 8 *Shlapak Yu.V., Kasatkin A.L. and Rudenko E.M.* Josephson properties of the transparent tunnel junction // Fizika Nizkich temperatur. — 2000. — Vol. 26. — № 11. — P. 1073–1076.
- 9 *Tanaka Y. and Kashiwaya S.* Theory of the Josephson effect in d-wave superconductors // Phys. Rev. B. — 1996. — Vol. 53. — P. R11957.
- 10 *Tarasov M., Golubev D., Shumeiko V. et al.* Subharmonic steps of Shapiro and noise in HTSC Josephson junction // JETP Letters. — 1998. — Vol. 68. — № 5. — P. 426–430.
- 11 *Sergeyev D.M. and Shunkeyev K.Sh.* Influence of anharmonicity current-phase dependence on properties of weak links of Josephson type // Journal of International Scientific Publication: Materials, Methods & Technology. — 2010. — Vol. 4. — Part 2. — P. 398–408.
- 12 *Likharev K.K.* Dynamics of Josephson junctions and circuits. — Gordon and Breach Science Publishers, 1986. — P. 45.
- 13 *Barone A. and Paterno G.* Physics and Applications of the Josephson Effect. — New York: Wiley & Sons, 1982. — P. 13.
- 14 *Sergeyev D.M. and Shunkeyev K.Sh.* Influence of a magnetic field on weak superconductivity with anharmonic dependence a current-phase // Russian Physics J. — 2009. — № 8/2. — P. 556–559.
- 15 *Schmidt V.V.* Introduction to the physics of superconductors. — M., 2000. — P. 142.

Д.М.Сергеев, К.Ш.Шункеев

Әлсіз байланыстардағы джозефсон тогының 4e-транспорты және ток-фаза тәуелділігінің ангармонизмі

Бозе-Эйнштейн конденсациясы моделінің аясында экзотикалық асқын өткізгіштер негізінде жасалған джозефсондық әлсіз байланыстар арқылы заряды 4e бозондардың (4e-бозондар) туннелденуі қарастырылған. Джозефсон өтпелі арқылы 4e-бозондардың туннелденуінен асқын өткізгіш токтың фазаға стандартты гармоникалық (синусоидалық) тәуелділігінде ауытқулар пайда болу мүмкіндігі көрсетілген. Асқын өткізгіш токтың 4e-транспорты гипотезасының негізінде ток-фаза тәуелділігінің ангармонизмі байқалатын джозефсон өтпелінің вольт-амперлік сипаттамасында кернеудің бөлшек мәндерінде Шапиро сатыларының пайда болуы, «асқын өткізгіш ток-магнит ағымы» тәуелділігінде магнит ағымының квантына Φ_0 нормаланған сыртқы магнит ағымының Φ бөлшек мәндерінде псевдоминимумдардың пайда болуы интерпретацияланған.

Д.М.Сергеев, К.Ш.Шункеев

4e-транспорт джозефсоновского тока в слабых связях и ангармонизм ток-фазовой зависимости

Рассмотрена возможность туннелирования (просачивания) бозонов с зарядом $4e$ ($4e$ -бозоны) через экзотические сверхпроводящие слабые связи джозефсоновского типа с учетом модели бозе-эйнштейновской конденсации. Показано, что туннелирование $4e$ -бозонов через джозефсоновский переход приводит к отклонению сверхпроводящего тока от стандартной гармонической (синусоидальной) зависимости. На основе гипотезы $4e$ -транспорта сверхтока интерпретируется возникновение полупроводящих ступеней Шапиро на вольт-амперной характеристике джозефсоновского перехода с ангармонической ток-фазовой зависимостью под влиянием высокочастотного сигнала, появление псевдоминимумов в зависимости «сверхток-магнитный поток» при полупроводящих значениях внешнего магнитного потока Φ , нормированного на квант магнитного потока Φ_0 .

М.Д.Старостенков¹, П.В.Захаров², Н.Н.Медведев², И.А.Дёмина³, Г.В.Попова³

¹Алтайский государственный технический университет им. И.Ползунова, Барнаул, Россия;

²Алтайская государственная академия образования им. В.М.Шукинина, Бийск, Россия;

³Восточно-Казахстанский государственный университет им. С.Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан
(E-mail: irdyomina@mail.ru., genphys@mail.ru)

Исследование зависимости скорости массопереноса от расстояния между межузельным атомом и дислокацией несоответствия на модельной границе биметалла Ni-Al

Работа посвящена исследованию методом компьютерного моделирования процесса массопереноса от расстояния между межузельным атомом и дислокацией несоответствия на модельной границе биметалла Ni-Al. Показано, что характер смещения, независимо от типа внедрённого атома, обусловлен главным образом расстоянием, выраженным через число N межатомных расстояний плотноупакованного ряда между межузельным атомом и границей металла. Установлено, что внедрение межузельного атома приводит к направленному смещению атомов вдоль направления плотной упаковки до пересечения плотноупакованного ряда с границей металлов и вытеснению атома из крайнего ряда в кристаллическую решётку соседнего металла, при этом смещение атомов происходит в сторону ближайшей дислокации несоответствия. Отмечено, таким образом, что происходит своеобразная аннигиляция дефектов, приводящая к более выгодному энергетическому состоянию системы, при этом наблюдаются прямолинейные и ломаные траектории смещения атомов.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, массоперенос, межузельный атом, дислокация, биметалл.

Экспериментально диффузионные процессы исследуются преимущественно на макроскопическом уровне. При этом могут быть выявлены в основном макроскопические характеристики диффузии (коэффициент диффузии), тогда как диффузионные процессы протекают на микроскопическом, атомном уровне. Такие особенности достаточно сложно исследовать традиционными методами экспериментальной физики. Решению подобной проблемы может помочь применение методов компьютерного моделирования, позволяющих достаточно надёжно, при значительно меньших затратах времени и средств смоделировать протекание процесса. Получаемые при этом сведения, в свою очередь, позволяют определить набор характерных свойств дефектов, которые могут быть выявлены в процессе экспериментального наблюдения структуры материала. В ряде исследований рассматривается процесс массопереноса при наличии точечных дефектов: межузельных атомов и вакансий [1–4]. Кроме того, процессы, связанные с массопереносом, возникают при наличии ряда других дефектов: междоузлий, дефектов замещения и внедрения, дислокаций, дефектов упаковки, границ зёрен и фаз [5].

В настоящей работе делается попытка выявления зависимости скорости массопереноса от расстояния между дефектами. В качестве дефектов рассматривается межузельный атом (МА) и дислокация несоответствия (ДН) на границе биметалла Ni-Al. Формирование границы металлов с дислокациями несоответствия обусловлено различием в значении постоянных решётки Ni и Al [6, 7].

Кристаллическая решётка Ni-Al моделировалась методом молекулярной динамики, атомы которой взаимодействовали посредством потенциала Морзе. Эксперименты проводились с использованием программы [8]. Способ создания начальной конфигурации расчётной ячейки, как предложено в [6], включал три стадии: построение, первичная релаксация и охлаждение.

Граница в биметалле Ni-Al проходила через середину ячейки, содержащей 3200 частиц (40×80 частиц). Ячейка представляла собой плоскость $\{111\}$. Выбор данной плоскости для исследования обусловлен тем, что диффузионные процессы, как правило, развиваются в плотноупакованных направлениях, которым соответствуют плоскости $\{111\}$ в обычном ГЦК кристалле [2]. Граничные условия для расчётной ячейки задавались следующим образом: по оси x — периодические, по оси y — свободные. Начальная температура ячеек задавалась равной 0К.

Искусственно созданная граница раздела металлов подвергалась процедуре релаксации, в течение которой граничные атомы занимали равновесное положение. В результате релаксации наблюдалось повышение температуры ячейки до нескольких десятков Кельвин. Время релаксации ячейки составляло 100 пс, на этап охлаждения было отведено 10 пс. Таких временных рамок эксперимента дос-

таточно для того, чтобы ячейка успела избавиться от лишнего свободного объёма, который возникал на границе металлов при создании начальной структуры [6]. В итоге формировалась граница с характерными дислокациями несоответствия из-за различия постоянных решёток (рис. 1).

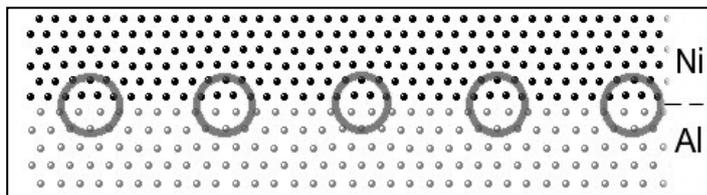


Рисунок 1. Граница биметалла Ni-Al, с выделенными дислокациями несоответствия

Следующий этап эксперимента состоял из внедрения МА на различном расстоянии от границы биметалла. Внедрялись атомы Ni и Al поочередно в межузельное пространство никеля, пример внедрения представлен на рисунке 2. При дальнейшей релаксации ячейки происходили направленные смещения атомов по краудионному механизму в сторону границы, с последующим вытеснением атома из крайнего ряда в соседний металл.

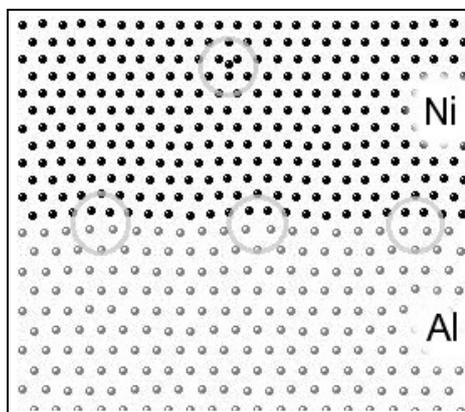


Рисунок 2. Конфигурация ячейки после внедрения межузельного атома с выделением внедренного атома и ближайших к нему дислокаций несоответствия на границе биметалла Ni-Al

В результате серии компьютерных экспериментов было установлено, что внедрение МА приводит к направленному смещению атомов вдоль направления плотной упаковки до пересечения плотноупакованного ряда с границей металлов и вытеснению атома из крайнего ряда в кристаллическую решетку соседнего металла, при этом смещения атомов происходят в сторону ближайшей дислокации несоответствия. Таким образом, происходит своеобразная аннигиляция дефектов к более выгодному энергетическому состоянию системы. В результате подобного рода эстафетных атомных смещений происходит переползание дислокации на одно межатомное расстояние вглубь решётки Al (рис. 3).

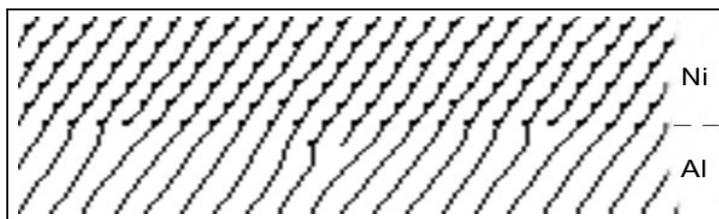


Рисунок 3. Граница биметалла Ni-Al через 0,5 пс после эстафетных атомных смещений. По центру ДН переполза на одно межатомное расстояние в Al

При внедрении атома Ni глубина, на которой МА вызывал направленные эстафетные смещения в сторону ближайшей дислокации несоответствия на границе металлов, достигла 13–14 межатомных расстояний решётки от границы металлов. Следует отметить, чтобы добиться подобного эффекта далее 11 ряда атомов от границы, необходимо подогревать ячейку дополнительно. Так, для активации атомных смещений из 12 и 13 междурядья пришлось подогревать ячейку на 100 и 150 К, соответственно. Повышение температуры далее не приводило к увеличению расстояния внедрения межузельного атома от границы металлов, приводящего к направленному смещению атомов.

При внедрении атома Al глубина, на которой МА вызывал направленные смещения в сторону ближайшей дислокации несоответствия на границе металлов, достигла 11 межатомных расстояний решетки от границы металлов. В отличие от случая внедрения атома Ni, здесь ширина зоны, на которой температура выступает катализатором к активации атомных смещений, шире в 2,5 раза и составляет 5 межатомных расстояний. Для получения данного эффекта для крайних пяти значений производился подогрев ячейки на 100–250 К.

Характер смещения, независимо от типа внедрённого атома, обусловлен главным образом расстоянием внедрения атома от границы металлов. Прямолинейная траектория вдоль плотноупакованного ряда атомов свойственна при внедрении от 3 до 8 межатомных расстояний от границы металлов (рис. 4 б). При более близком расположении МА к границе возможно вытеснение атома не вдоль плотноупакованного ряда, а напрямую, т.е. сначала атом вытесняется в соседний металл, а потом происходит смещение ряда атомов вдоль границы металлов и ближайшая дислокация несоответствия заполняется (рис. 4 а). При более отдалённом расположении внедрённого атома (8 и более межатомных расстояний), зачастую, наблюдается ломаная траектория смещения атомов (рис. 4 в).

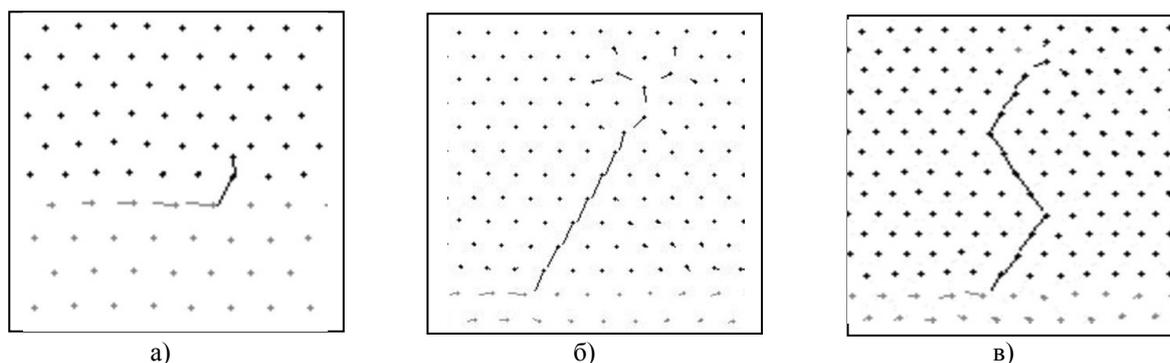


Рисунок 4. Траектории эстафетных атомных смещений

В зависимости от вида траектории, различалось время, которое требуется для смещения вплоть до границы раздела металлов и вытеснения крайнего атома. В случае прямолинейной траектории данный процесс происходит быстрее по сравнению с траекторией, которая имеет ломаный характер. Это обусловлено, во-первых, более длинным путём до ближайшей дислокации несоответствия. Во-вторых, при изменении направления траектории эстафетных смещений может существовать промежуточное устойчивое состояние.

Для более детального изучения скорости процесса массопереноса получены графики зависимости времени, за которое происходят эстафетные атомные смещения от расстояния внедрения до границы металлов, представленные на рисунке 5 а и б. Данные временные зависимости включают в себя время на скорость активации процесса массопереноса, а также время самого массопереноса.

Дело в том, что сразу после запуска программы эстафетных смещений атомов в сторону границы не происходит, для этого требуется некоторое время. Это обусловлено колебаниями атомов около положения равновесия. Основная часть времени на данных зависимостях затрачивается именно на процесс первоначальной активации эстафетных атомных смещений.

По нашим оценкам, зависимость скорости «чистого» массопереноса, т.е. без учёта времени на активацию процесса, при внедрении МА Ni от расстояния между МА и дислокацией несоответствия носит характер, представленный на рисунке 6 а. Оценки даны при внедрении МА на расстоянии от 2 до 13 межатомных расстояний от границы биметалла. Соответствующий график при внедрении МА Al приведен на рисунке 6 б, максимальное расстояние внедрения составило 11 межатомных расстояний.

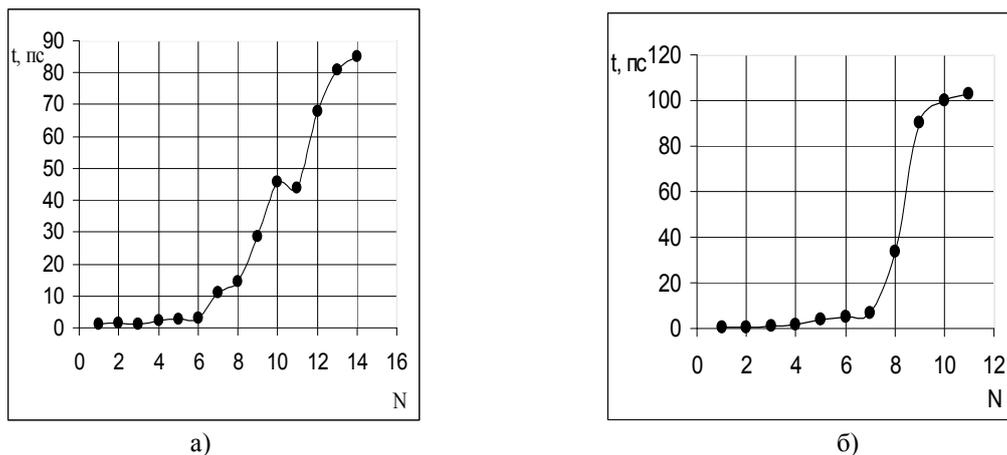


Рисунок 5. Зависимость времени t эстафетных смещений атомов от расстояния внедрения МА, выраженного через число N межатомных расстояний плотноупакованного ряда, между МА и границей металлов а) внедрён Ni; б) внедрён Al

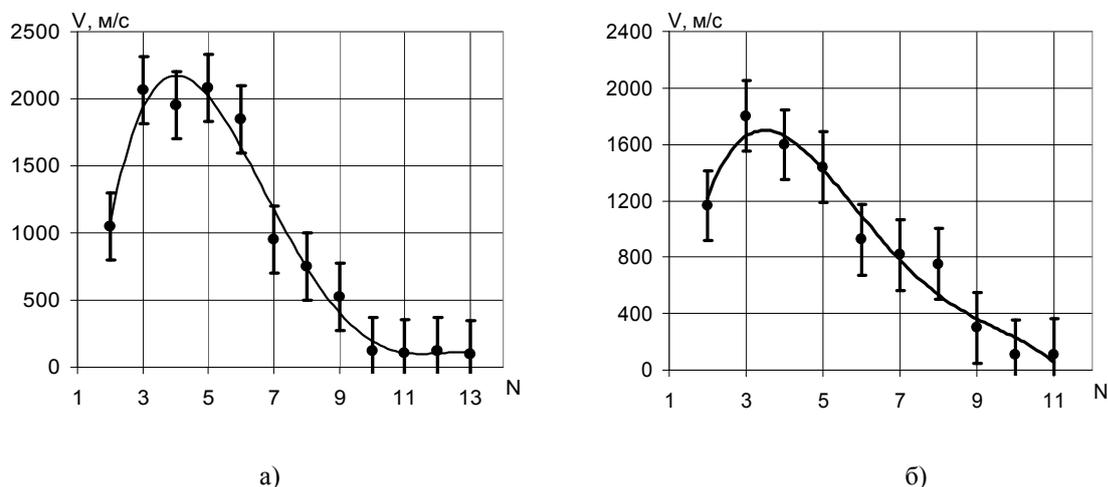


Рисунок 6. Зависимость скорости массопереноса от расстояния, выраженного через число N межатомных расстояний плотноупакованного ряда, между МА и границей металлов. Зависимость приведена для случая внедрения атома а) — Ni; б) — Al (аппроксимация носит характер полиномиальной функции 4-й степени)

При внедрении МА порядка 2 межатомных расстояний от границы скорость значительно ниже, чем при 3–6 для случая Ni и 3–5 для случая Al. Это можно объяснить тем, что на данном расстоянии вытеснение МА происходит напрямую в соседний металл, а на участке от 3 до 6 для Ni и от 3 до 5 для Al межатомных расстояний вдоль плотноупакованного ряда. Далее происходит значительное падение скорости эстафетных смещений. Причиной, вызвавшей снижение скорости смещений, является уменьшение напряжения упругого поля дислокации.

Некоторые различия в численных значениях и наклоне аппроксимирующих кривых на рисунке 6 а и б обусловлены различием в упругом поле, создаваемом МА Ni и Al.

Оценка погрешностей для расчёта косвенных воспроизводимых измерений производилась по формуле (1):

$$F = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\Delta x_i \frac{\partial F}{\partial x_i} \right)^2}, \quad (1)$$

где x_i — непосредственно измеряемые независимые величины, имеющие погрешность Δx_i .

Погрешность главным образом обусловлена фиксацией момента старта эстафетных атомных смещений.

Таким образом, следует отметить, что данные результаты по своему характеру схожи с результатами в [4], где в качестве аннигилирующих дефектов рассматривались межузельные атомы и вакансии. В [4] зависимость скорости массопереноса от расстояния между дефектами носит аналогичный характер при удалении дефектов на более чем 3 межатомных расстояния, однако отсутствует первоначальное снижение скорости при 2 межатомных расстояниях. Этот эффект в нашем исследовании вызван наличием границы биметалла. Кроме того, в [4] аннигиляция дефектов наблюдается на расстоянии не более 8 межатомных, в нашем случае при внедрении Ni возможен массоперенос до 11 межатомных расстояний без подогрева ячейки.

References

- 1 *Starostenkov M.D., Markidonov A.V. et al.* High-speed carrying over of weights to the crystal aluminum containing chains of vacancies and atoms, being between knots // Russian Physics J. — 2009. — Т. 52. — № 9/2. — P. 139–145.
- 2 *Starostenkov M.D., Markidonov A.V., Tihonova T.A., Medvedev N.N.* High-speed carrying over of weights to a two-dimensional crystal of nickel at presence dislocation loops of various local density // Izv. universities. Chernaya Metallurgy. — 2009. — № 6. — P. 57–60.
- 3 *Starostenkov M.D., Markidonov A.V., Medvedev N.N., Tikhonov T.A.* Modeling of carrying over of weight in the form of numbers of vacancies and the atoms which are between nots: Physics of Strength and plasticity of a materials. Abstracts of the XVII International Conf. — Samara, 2009. — P. 37.
- 4 *Markidonov A.V.* Bezdiffuzionnyj the mechanism of carrying over of weights in the crystals containing units of vacancies and atoms, being between knots: The Dissertation on competition of degree of the candidate of physical and mathematical sciences. — Barnaul, 2009. — 226 p.
- 5 *Shtremel M.A.* Durability of alloys. Part I. Lattice defects: A Textbook for high schools. — M.: MISA, 1999. — 384 p.
- 6 *Poletaev G.M.* Research of mutual diffusion processes in two-dimensional system Ni-Al: The Dissertation on competition of degree of the candidate of physical and mathematical sciences. — Barnaul, 2002. — 186 p.
- 7 *Popova G.V.* The stability of interfaces of composite materials of Ni-Al: The dissertation author's abstract on competition of degree of the candidate of physical and mathematical sciences. — Barnaul, 2006. — 22 p.
- 8 *Poletaev G.M.* Molecular dynamics simulations of structural and energy transformations in two-dimensional metals and alloys (MD2). The certificate about State Computer program registration. № 2008610486 from 25.01.2008.

М.Д.Старостенков, П.В.Захаров, Н.Н.Медведев, И.А.Дёмина, Г.В.Попова

Масса орынауыстыруының жылдамдығы түйінаралық атоммен Ni-Al биметалының шекара үлгісінде сәйкессіз орналасуына дейінгі арақашықтыққа тәуелділігін зерттеу

Мақала түйінаралық атомнан Ni-Al биметалының шекарасындағы сәйкессіз орналасуына дейінгі арақашықтыққа масса орын ауыстыру үрдісінің компьютерлік үлгілеу әдісін зерттеуге арналған. Қозғалыс сипатталысы негізінен түйінаралық атомнан металл шекарасына дейінгі арақашықтықпен сипатталады. Түйінаралық атомның енгізілуі атомдар қозғалысының бағыты тығызорамды қатардан металл шекарасымен қиылысқанға дейін және шеткі тізбектен атомның көршілес металдың кристалл торына ығысуымен бағыттас болады. Осылайша, жүйені энергетикалық тиімді күйге әкелетін ерекше дефектілердің аннигиляциясы жүреді, сонымен қатар атомдар қозғалысының тік сызықты және сынық сызықты траекториялары байқалады.

M.D.Starostenkov, P.V.Zaharov, N.N.Medvedev, I.A.Dyomina, G.V.Popova

Research of the dependence of mass transfer rate on the distance between the interstitial atoms and misfit dislocations for the modeled border bimetal Ni-Al

The present work is devoted research by a method of computer modeling of process of carrying over of weights from distance between the atom which is in knot and dispositions of discrepancy on modeling border of bimetal Ni-Al. It is shown that character of displacement irrespective of type of the introduced atom is caused mainly by the distance expressed through number N of interatomic distances of densely packed num-

ber between atom, being in knot and metal border. It is established that introduction of the atom which is in knot leads to the directed displacement of atoms along a direction of dense packing before crossing of densely packed number with border of metals and replacement of atom from an extreme number in a crystal lattice of the next metal, thus displacement of atoms occurs towards the nearest disposition of discrepancy. Thus, occurs original defect annihilation to more favourable power condition of system, rectilinear and broken ways of mixture of atoms are observed.

В.М.Юров, О.Н.Завацкая, С.А.Гученко

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: exciton@list.ru)

Структура и поверхностное натяжение композиционных покрытий

В работе исследована структура композиционных покрытий методом атомно-силовой микроскопии. Отмечено, что для большинства покрытий наблюдается глобулярная структура; в случае Fe-Al структура покрытия представляет собой незамкнутую диссипативную структуру. По зависимости микротвердости покрытия от его толщины определены значения поверхностного натяжения. Показано, что в случае твердых растворов величина поверхностного натяжения является величиной аддитивной. Знание поверхностного натяжения компонент покрытий позволило подбирать их состав таким образом, чтобы получать покрытия с заданными свойствами.

Ключевые слова: композиционные покрытия, атомно-силовая микроскопия, глобулярная структура, микротвердость, поверхностное натяжение, диссипативная структура.

Введение

Получение покрытий с заданными свойствами, которые необходимы для нормального функционирования изделий в процессе их эксплуатации, всегда было насущной проблемой практического материаловедения [1]. К числу свойств изделий, для которых важно состояние поверхности, относятся: трибологические, коррозионная стойкость, износостойкость и др. Однако исследование свойств поверхности долгое время оставалось проблематичным из-за адсорбционных явлений.

Все более широкое применение находят покрытия различными материалами поверхностей трения. Такие покрытия улучшают работу узлов трения, работающих как со смазкой, так и в условиях сухого трения.

Тонкие металлические пленки занимают важное место в ряду такого рода покрытий. Соответствующим подбором металла покрытия и его толщины можно обеспечить работоспособность подшипников сухого трения в глубоком вакууме, при высоких температурах, достигающих до 1000 °С, и при высоких удельных нагрузках, превышающих 1000 кГ/см². При проектировании тепловых или электрических контактов в настоящее время используются металлические покрытия. Чрезвычайно широкому распространению металлических покрытий способствует технологичность процессов их осаждения, позволяющих получать равномерные осадки почти всех металлов с высокой точностью. Металлопокрытия обладают тонкой структурой и часто весьма ценными физико-механическими свойствами, которые могут быть изменены в нужном направлении.

Широкое применение покрытий предъявляет такие требования к их качеству, как хорошая адгезия к подложке, достаточная механическая прочность и твердость, отсутствие проколов на поверхности пленки и ее сплошность.

Качество структуры покрытий во многом зависит от условий получения пленки. Наличие одновременного с осаждением облучения поверхности ионами с низкой энергией (ионное ассистирование) оказывает сильное влияние на свойства и структуру покрытия. Изменяя кинетическую энергию «ассистирующих» ионов, можно изменять физические и химические свойства осаждаемой пленки, шероховатость границ раздела многослойных структур.

Наиболее перспективными для получения наноструктурированных покрытий являются вакуумные ионно-плазменные методы: магнетронного распыления, ионного и вакуумно-дугового осаждения. Это связано с тем, что, кроме термического фактора, появляются и другие — высокая степень ионизации, плотность потока и энергия частиц. Качество покрытия можно регулировать путем изменения температуры подложки, давления рабочего газа, потенциала подложки и других технологических параметров.

Получение нанокомпозитов с помощью ионно-плазменных методов требует осаждения на подложку многокомпонентных потоков. В большинстве случаев синтез покрытий сложного элементного состава реализуется путем послойного или одновременного осаждения на подложку в атмосфере реакционных газов потоков от двух источников: ионных, магнетронных, вакуумно-дуговых и их комбинации.

При работе различных машин и механизмов во многих случаях основную роль играет поверхность металла и физико-химические процессы на его поверхности.

Поверхностные явления имеют место в любой гетерогенной системе, состоящей из двух или нескольких фаз. По существу весь материальный мир гетерогенен. Как гомогенные можно рассматривать системы лишь в ограниченных объёмах пространства. Поэтому роль поверхностных явлений в природных и технологических процессах чрезвычайно велика.

Начало развития современной физики поверхности датируется началом семидесятых годов прошлого столетия, хотя исследования явлений на поверхности твердых тел начались задолго до этого, а многие базовые теоретические понятия к тому моменту были уже разработаны. Прорыв наступил благодаря прогрессу в сверхвысоковакуумной технике, появлению методов атомной силовой и туннельной спектроскопии, мощных быстродействующих компьютеров и ряду других факторов [2, 3].

Метод атомно-силовой микроскопии (АСМ), сочетающий в себе режимы топографии и фазового контраста, позволяет не только исследовать структуру поверхности в нанометровом масштабе, но и выявить в структуре поверхности зоны с изменением микромеханических свойств.

Методика нанесения покрытий и исследование на АСМ описана нами в [4]. Исследование микротвердости композиционных покрытий проводилось на микротвердомере ISOSCAN OD.

В настоящей работе исследованы композиционные покрытия, полученные ионно-плазменным методом при ионном ассистировании.

Фрактальная структура и микротвердость композиционных покрытий

На рисунках 1–6 показаны АСМ-изображения и фрактальные структуры исследованных образцов, полученных в режиме латерально-силовой микроскопии (одновременно с контактной статической АСМ). Видно, что покрытия имеют глобулярную структуру, хотя и различную. В случае незамкнутых кольцевых структур — картина резко изменяется (рис. 7, 8).

В таблице 1 приведены измеренные нами значения физических величин для покрытий с глобулярной структурой.

Т а б л и ц а 1

Значения микротвердости и модуля упругости для покрытий с различной фрактальной размерностью

Композиционное покрытие	Микротвердость, ГПа	Модуль Юнга, ГПа	Фрактальная размерность структуры D_s
Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al	55	0,6	1,89
Zn-Al	42	0,5	1,81
Mn-Fe-Cu-Al	36	0,3	1,79

Из таблицы 1 видно, что микротвердость и модуль Юнга уменьшаются с уменьшением фрактальной размерности структуры покрытия.

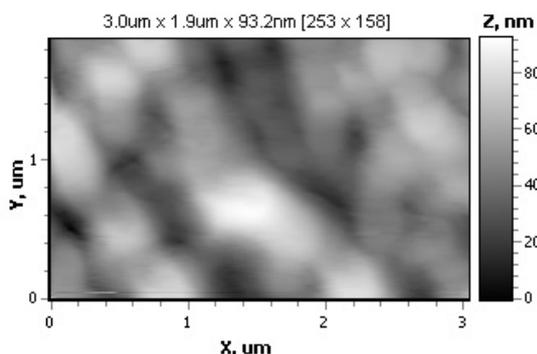


Рисунок 1. АСМ-изображение покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al

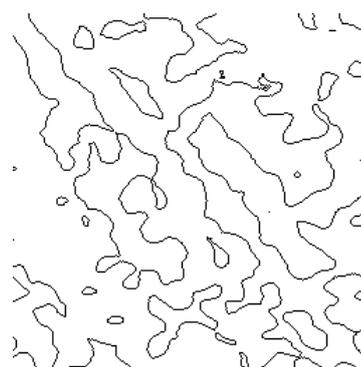


Рисунок 2. Фрактальная структура покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al

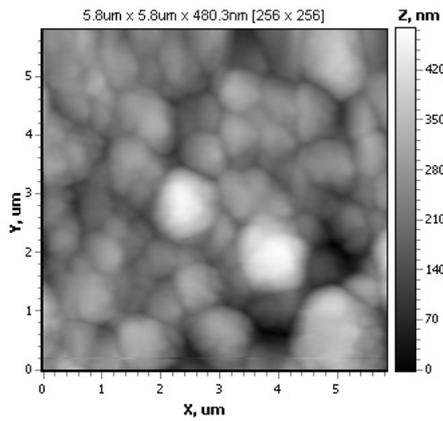


Рисунок 3. АСМ-изображение покрытия Zn-Al

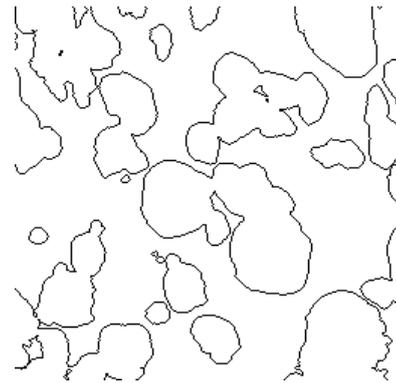


Рисунок 4. Фрактальная структура покрытия Zn-Al

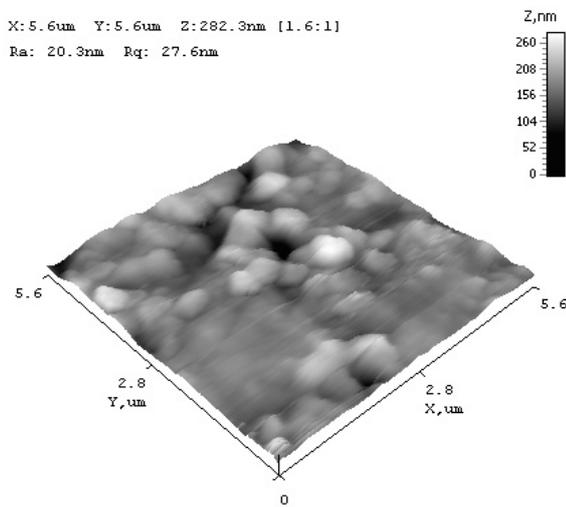


Рисунок 5. АСМ-изображение покрытия Mn-Fe-Cu-Al



Рисунок 6. Фрактальная структура покрытия Mn-Fe-Cu-Al

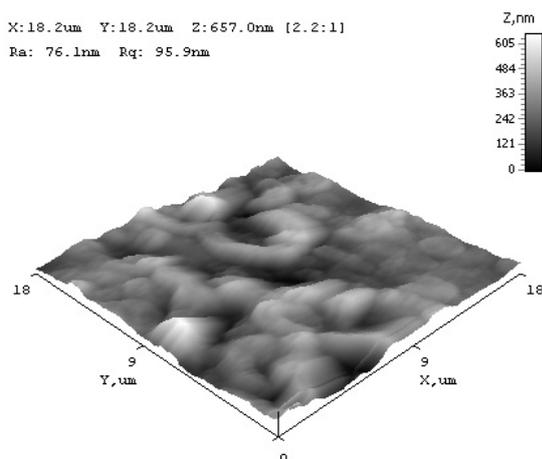


Рисунок 7. АСМ-изображение покрытия Al-Fe

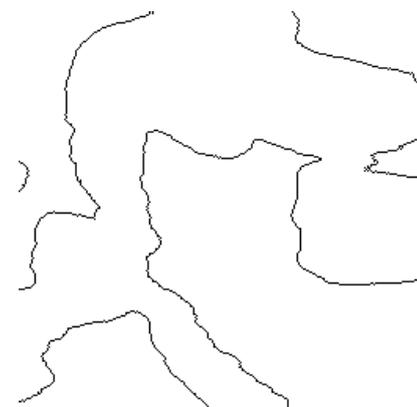


Рисунок 8. Фрактальная структура покрытия Al-Fe

Хотя способы получения наноструктурных материалов и покрытий довольно разнообразны, но все они основаны на механизме интенсивной диссипации энергии, обобщенной в трех стадиях фор-

мирования. На первой стадии идет процесс зародышеобразования, который, из-за отсутствия соответствующих термодинамических условий, не переходит в массовую кристаллизацию. Вторая стадия представляет собой формирование вокруг нанокристаллических зародышей аморфных кластеров, которые на третьей стадии объединяются в межкристаллитную фазу с образованием диссипативной структуры. И хотя наличие такого термодинамически метастабильного состояния сильно затрудняет моделирование структурно-фазового состояния конденсатов, однако открывает совершенно новые возможности по получению материалов с уникальными функциональными свойствами.

Согласно классической теории образование зародышей новой фазы в старой метастабильной фазе рассматривается как флуктуационный процесс [5]. При допущении макроскопических свойств для малых агрегатов изменение свободной энергии образования зародышей, состоящих из i молекул, равно

$$\Delta F = (\mu_1 - \mu_2)i + S\sigma,$$

где μ_1 и μ_2 — химические потенциалы соответственно старой и новой фазы; S — поверхность зародыша; σ — поверхностное натяжение на границе раздела фаз.

Из условия экстремума $\partial\Delta F/\partial i$ следует

$$\Delta\mu = 2\sigma\vartheta_2/r_k,$$

где ϑ_2 — объем одного атома (молекулы) фазы 2; а r_k — критический радиус сферического зародыша.

В случае кристаллизации переохлажденного расплава $\Delta\mu$ и, соответственно, r_k можно выразить через переохлаждение

$$r_k = 2M\sigma T_0/\rho q\Delta T.$$

Тогда работа образования критического зародыша сферической формы также выразится как функция ΔT :

$$W = \Delta F_{кр} = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{M}{\rho} \right)^2 \frac{\sigma^3 T_0^2}{q^2 (\Delta T)^2},$$

где M — молекулярный вес; ρ — плотность зародыша; q — теплота плавления; T_0 — равновесная температура двух фаз бесконечно большого радиуса.

Из последнего выражения следует, что работа образования глобулы пропорциональна кубу поверхностного натяжения.

Поверхностное натяжение осаждаемых покрытий

Недавно нами предложены методы определения поверхностного натяжения осаждаемых покрытий [6].

В первом методе предусматривается измерение поверхностного натяжения путем определения зависимости микротвердости от толщины осаждаемого покрытия.

Зависимость микротвердости осаждаемого покрытия от его толщины описывается формулой:

$$\mu = \mu_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{h} \right), \quad (1)$$

где μ — микротвердость осаждаемого покрытия; μ_0 — «толстого» образца; h — толщина осаждаемого покрытия.

Параметр d связан с поверхностным натяжением σ формулой:

$$d = \frac{2\sigma v}{RT}. \quad (2)$$

здесь σ — поверхностное натяжение массивного образца; v — объем одного моля; R — газовая постоянная; T — температура.

В координатах $\mu \sim 1/h$ ($1/h$ — обратная толщина осаждаемого покрытия) получается прямая, тангенс угла наклона которой определяет d , и по формуле (2) рассчитывается поверхностное натяжение осаждаемого покрытия (σ).

В качестве примера рассмотрим определение поверхностного натяжения нитрид титановых упрочняющих покрытий на сталь. Результаты показаны на рисунке 9.

В координатах $\mu/\mu_0 \sim 1/h$ экспериментальная кривая спрямляется в соответствии с (1), давая значение $h = 1,3$ мкм. Для нитрида титана $\vartheta = 11,44$ см³/моль и из соотношения (2) для поверхностного натяжения получено: $\sigma = 0,474$ Дж/м².

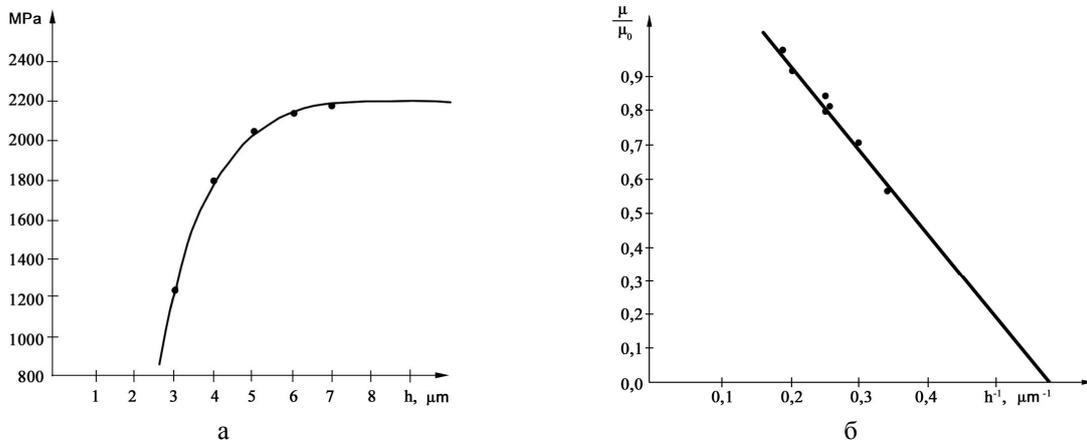


Рисунок 9. Зависимость микротвердости от толщины (а) и обратной толщины (б) нитрид титанового покрытия на стали X12

Экспериментальная зависимость электропроводности Ω осаждаемого покрытия от его толщины h описывается формулой, аналогичной (1):

$$\Omega = \Omega_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{h}\right), \quad (3)$$

где Ω_0 — электрическая проводимость массивного образца, a d определяется (2).

Электрическая проводимость нитрид титановых покрытий определялась бесконтактным методом. В координатах $\Omega \sim 1/h$ экспериментальная кривая спрямляется в соответствии с (3), давая значение $d = 1,4$ мкм. Для нитрида титана $\vartheta = 11,44$ см³/моль и из соотношения (2) для поверхностного натяжения получено: $\sigma = 0,479$ Дж/м². Это значение практически совпадает с результатом, полученным из зависимости микротвердости от толщины покрытия.

Поверхностное натяжение композиционных покрытий Zn-Cu-Al

Структура полученного покрытия показана на рисунке 10. Микроструктуру однофазных пленок качественно хорошо можно описать с помощью модели, предложенной в [7]. Однако эти модели сильно изменяются, если в пленку добавить легирующую примесь. Примеси останавливают рост зерна и стимулируют новое зародышеобразование. Это явление приводит, как правило, к формированию глобулярной структуры (рис. 10). Этот факт описывает модель, которая была развита в [8].

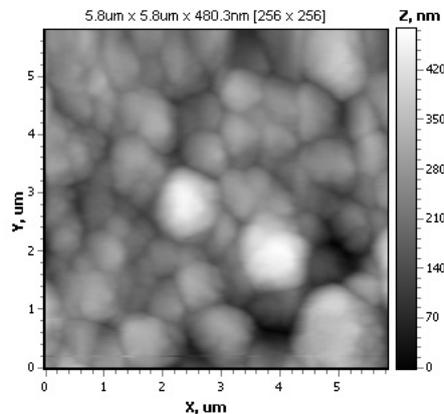


Рисунок 10. Структура покрытия $Zn_{0,59}Cu_{0,01}Al_{0,40}$, полученная на атомно-силовом микроскопе

Поверхностное натяжение для покрытий Zn-Cu-Al определялось по методике, описанной выше для TiN. Количественный анализ элементного состава композиционных покрытий проводился на электронном микроскопе JEOL JSM-5910. Из энергодисперсионных спектров найдены энергии квантов контрольных линий, полностью совпадающие с табличными и вычисленными по закону Мозли. Путем математической обработки энергодисперсионных спектров по специальной программе PHI-RHO-Z были определены концентрации элементов. Концентрации элементов определены с использованием аналитических сигналов Al K_{α} , Si K_{α} , Cr K_{α} , Mn K_{α} , Fe K_{α} , Cu K_{α} , имеющих максимальные интенсивности. Полученные значения массовых концентраций элементов композиционных покрытий были использованы для расчета их стехиометрии в анализируемом соединении. Значения массовых концентрации G, % элементов взяты из данных эксперимента. Атомные массы элементов M_i известны из периодической системы элементов. Результаты расчета стехиометрии дали следующий результат: Zn_{0,59}Cu_{0,01}Al_{0,40}.

Среднее значение величины поверхностного натяжения, полученное обоими методами, оказалось равным: $\sigma_{\text{Zn-Cu-Al}}=0,351$ Дж/м².

Поверхностная энергия Гиббса $G = \sigma \cdot S$ (S — площадь поверхности покрытия) в случае идеальных твердых растворов является величиной аддитивной, поэтому должно выполняться соотношение:

$$\sigma_{\text{Zn}_{0,59}\text{Cu}_{0,01}\text{Al}_{0,40}} = 0,59\sigma_{\text{Zn}} + 0,01\sigma_{\text{Cu}} + 0,40\sigma_{\text{Al}}. \quad (4)$$

Используя данные [9] для σ_{Zn} , σ_{Cu} и σ_{Al} , получаем, что $\sigma_{\text{Zn-Cu-Al}}=0,412$ Дж/м². Экспериментальное и теоретическое значения для покрытий Zn-Cu-Al оказались близки между собой: ($\sigma_{\text{Zn-Cu-Al}} \approx 0,4$ Дж/м²).

Полученный результат позволяет сделать следующий важный вывод: используя свойство аддитивности поверхностного натяжения, можно подбирать компоненты покрытия так, чтобы уменьшать или увеличивать поверхностное натяжение покрытия по сравнению с чистыми металлами.

Поверхностное натяжение композиционных покрытий Fe-Al и Zn-Al

Структура покрытий Fe-Al и Zn-Al показана на рисунках 3 и 7. В случае Fe-Al структура покрытия представляет собой незамкнутую диссипативную структуру (рис. 7) и уже не описывается моделью, предложенной в [8]. Подобные структуры наблюдались и описаны в [9], однако приемлемой модели их возникновения пока не существует.

Поверхностное натяжение для покрытий Fe-Al и Zn-Al определялось по методике, описанной выше для TiN. Количественный анализ элементного состава композиционных покрытий проводился на электронном микроскопе JEOL JSM-5910.

Результаты расчета дали следующий результат: Fe_{0,57}Al_{0,43} и Zn_{0,34}Al_{0,66}.

Среднее значение величины поверхностного натяжения, полученное обоими методами, оказалось равным: $\sigma_{\text{Fe-Al}} = 0,972$ Дж/м², $\sigma_{\text{Zn-Al}} = 0,617$ Дж/м².

Соответствующие теоретические значения равны:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{Fe-Al}} &= 0,57 \cdot \sigma_{\text{Fe}} + 0,43 \cdot \sigma_{\text{Al}} = 1,01 \text{ Дж/м}^2; \\ \sigma_{\text{Zn-Al}} &= 0,35 \cdot \sigma_{\text{Zn}} + 0,65 \cdot \sigma_{\text{Al}} = 0,551 \text{ Дж/м}^2. \end{aligned}$$

И в этом случае экспериментальные и теоретические значения поверхностного натяжения покрытий Fe-Al и Zn-Al совпадают в пределах погрешности эксперимента, т.е. указанные покрытия представляют собой твердые растворы.

Микротвердость композиционных покрытий при одновременном распылении различных катодов

Получение нанокмозитов с помощью ионно-плазменных методов требует осаждения на подложку многокомпонентных потоков. В большинстве случаев синтез покрытий сложного элементного состава реализуется путем послойного или одновременного осаждения на подложку в атмосфере реакционных газов потоков от двух источников: ионных [10], магнетронных [11], вакуумно-дуговых [12] и их комбинации [13].

Одна из ключевых проблем, которую следует решить при создании нанокмозитовых ионно-плазменных покрытий, — генерация многокомпонентных потоков, осаждаемых на подложку.

Основная идея, использованная в настоящей работе, заключается в следующем: для генерации многокомпонентных потоков ионов различных металлов, осаждаемых на подложку, мы используем многофазный композиционный катод на одной пушке вакуумной установки и однофазный катод из титана на другой пушке. В процессе одновременного распыления различных катодов ионы металлов перемешиваются в плазме и, после осаждения, формируют покрытие. Такой подход является «вынужденным», поскольку получение многофазных композиционных катодов с заданным числом компонент представляет собой сложную задачу, связанную с получением многокомпонентных сплавов, термодинамические свойства компонент которых могут значительно различаться.

При проведении экспериментов нами использовались композиционные катоды и титановые катоды марки ВТ-1-00 по ГОСТу-1908. В качестве инертной атмосферы использовался аргон газообразный по ГОСТу-10157-79, а в качестве реактивного газа — азот газообразный ВЧ по ГОСТу-9293-74. С помощью этих катодов наносились покрытия на ионно-плазменной установке ННВ – 6.6И1 на стальную подложку при различных технологических режимах. Результаты измерений микротвердости композиционных покрытий представлены в таблицах 2–5.

Т а б л и ц а 2

Микротвердость образцов с покрытием Zn– Al + Ti в среде аргона и азота

Количество испытаний	Микротвердость, HRC		
	образец № 1 (15 мин) в азоте	образец № 2 (30 мин) в азоте	образец № 2 (30 мин) в аргоне
1	216,2	305,3	217,5
2	232,0	361,7	226,8
3	224,1	251,4	211,8
4	285,9	206,0	211,6
5	226,3	235,6	217,8
Среднее значение	236,9	272,0	217,1

Т а б л и ц а 3

Микротвердость образцов с покрытием Fe– Al + Ti в среде аргона и азота

Количество испытаний	Микротвердость, HRC		
	образец № 1 (15 мин) в азоте	образец № 2 (30 мин) в азоте	образец № 2 (30 мин) в аргоне
1	185,7	264,1	331,8
2	206,2	257,2	334,7
3	208,5	263,9	339,2
4	226,6	278,4	355,9
5	200,5	286,5	319,7
Среднее значение	205,5	270,0	336,2

Т а б л и ц а 4

Микротвердость образцов с покрытием Zn – Cu – Al + Ti в среде аргона и азота

Количество испытаний	Микротвердость, HRC		
	образец № 1 (15 мин) в азоте	образец № 2 (30 мин) в азоте	образец № 2 (30 мин) в аргоне
1	279,0	248,6	222,0
2	207,6	252,3	217,7
3	291,2	243,2	221,2
4	185,7	252,5	221,8
5	191,1	249,3	222,0
Среднее значение	230,9	249,2	220,9

Т а б л и ц а 5

Микротвердость образцов с покрытием Cr — Mn – Si – Cu – Fe – Al + Ti в среде аргона и азота

Количество испытаний	Микротвердость, HRC		
	образец № 1 (15 мин) в азоте	образец № 2 (30 мин) в азоте	образец № 2 (30 мин) в аргоне
1	298,4	257,8	227,8
2	266,0	244,6	225,7
3	286,4	246,0	229,6
4	270,8	244,3	220,2
5	249,6	253,6	232,4
Среднее значение	274,2	247,2	227,1

Как следует из таблиц 2–5, во всех случаях микротвердость в среде азота больше, чем в инертной среде аргона за счет образования фазы нитрида титана.

Примеси железа оказывают большое влияние на качество получаемого алюминия, т.е. с увеличением содержания этих примесей ухудшается коррозионная стойкость, уменьшается электропроводность и пластичность, повышается прочность алюминия [14].

Очистка алюминия от железа фильтрованием и другими способами является трудоемкой и дорогостоящей процедурой. Поэтому в качестве альтернативного варианта использования технического алюминия с повышенным содержанием железа является нанесение покрытий из него при одновременном легировании титаном в среде азота. При этом отрицательное воздействие железа на свойства алюминия резко уменьшается.

Преимуществом предложенного подхода, заключающегося в легировании алюминия и других сплавов титаном при генерации многокомпонентных потоков плазмы, состоит в том, что при этом достигается высокая технологичность процесса, которую трудно осуществить традиционными методами легирования, при хороших технических и потребительских свойствах покрытий.

Заключение

В современных материалах должны сочетаться высокие свойства и качества для обеспечения необходимых ресурса и надежности работы изделий авиационно-космической техники, судостроения, машиностроения, атомной энергетики, радиотехники и вычислительной техники и строительства. Получение сплавов металлов, удовлетворяющих таким требованиям, представляет собой сложную и дорогостоящую процедуру. Поэтому разработка методов получения функциональных покрытий, отвечающих современным требованиям промышленного производства, еще долго будет оставаться приоритетным направлением практического материаловедения.

Поскольку технические характеристики покрытий определяются его поверхностными свойствами, то для управления технологическим процессом их получения необходимо научиться измерять поверхностные свойства покрытий и, в первую очередь, поверхностное натяжение.

В настоящей работе исследована структура композиционных покрытий методом атомно-силовой микроскопии. Для большинства покрытий наблюдается глобулярная структура. В случае Fe-Al структура покрытия представляет собой незамкнутую диссипативную структуру. По зависимости микротвердости покрытия от его толщины определены значения поверхностного натяжения. В случае твердых растворов величина поверхностного натяжения является величиной аддитивной. Знание поверхностного натяжения компонент покрытий позволяет подбирать их состав таким образом, чтобы получать покрытия с заданными свойствами.

References

- 1 *Ratner M., Ratner D.* Nanotechnology. — М.-СПб.-Киев: Williams, 2004. — 240 p.
- 2 *Oura K., Lifshits V.G. et al.* Introduction in surface physics. — М.: Nauka, 2006. — 490 p.
- 3 *Psachye S.G., Zolnikov K.P., Konovalenko I.S.* Synthes and properties nanocrystals and substructural materials. — Tomsk, 2007. — 264 p.
- 4 *Jurov V.M., Vertjagina E.N. et al.* Influence of technological parameters on properties of composite coverings Mn-Fe-Cu-A l // Bulletin of development of science and education. — 2011. — № 2. — P. 18–23.
- 5 *Kidyarov B.I.* The kinetics of formation of crystals from the liquid phase. — Novosibirsk: Nauka, 1979. — 134 p.
- 6 *Jurov V. M., Ibraev N.H., Guchenko S.A.* Experimental definition of a superficial tension of nanoparticles and nanofilms // News of HIGH SCHOOLS. Physics. — 2011. — Vol. 54. — № 1/3. — P. 335–340
- 7 *Thornton J.A.* Structure and topography of sputtering coatings // Ann. Rev. Material Sci. — 1977. — Vol. 7. — P. 239–260.
- 8 *Barna P.B., Adamik M.* Formation and Characterization of the structure of surface coating // In Protective Coatings end Thin Films. Edited Pflau Y., Barna P.B. — 1977. Kluwer Academic, Dortrecht, The Netherlands. — P. 279 — 297.
- 9 *Jurov V.M.* Superficial tension of pure metals // Eurasian Physical Technical J. — 2011. — Vol. 8. — № 1 (15). — P. 10–14.
- 10 *Watanabe H., Sato Y. et al.* The mechanical properties and microstructure of Ti-Si-N nanocomposite films by ion plfing // Surf. and Coat. Technol. — 2003. — Vol. 169–170. — P. 452–455.
- 11 *Carvalho S., Ribeiro E., Rebouta L. et al.* Effect of morphology and structure on the elastic behavior of (Ti, Si, Al) N nanocomposites // Surf. and Coat. Technol. — 2003. — Vol. 174–175. — P. 984–991.
- 12 *Flink A., Larson T., Sjolen J. et al.* Influence of Si on the microstructure of are evaporated (Ti, Si) N thin films; evidence for cubic solid solutions and their thermal stability // Surf. and Coat. Technol. — 2005. — Vol. 200. — P. 1535–1542.
- 13 *Li Z.G., Mori M. et al.* Structure and properties of Ti-Si-N films prepared by ISP assisted magnetron sputtering // Surf. and Coat. Technol. — 2005. — Vol. 193. — P. 345–349.
- 14 *Kubachevsky O.* Diagrams of a condition of double systems on an iron basis. — М.: Metallurgy, 1985. — 184 p.

В.М.Юров, О.Н.Завацкая, С.А.Гученко

Композициялық бүркемелердің беттік керілуі мен құрылымы

Мақалада композициялық бүркемелердің құрылымы атомдық-күштік микроскопия әдістерімен зерттелген. Бүркемелердің басым бөлігінде глобулярлық құрылым байқалады. Fe-Al бүркемелерінде тұйықталмаған диссипативті құрылым кездеседі. Бүркеменің микроқаттылығының оның қалыңдығына тәуелділігі арқылы бүркеменің беттік керілуі анықталды. Қатты ерітінділерде беттік керілудің мәні аддитивті. Компоненттердің беттік керілуінің мәнін білу бүркеменің құрамын өзгерту арқылы, қажетті қасиеттері бар бүркемелерді алуға мүмкіндік береді.

V.M.Jurov, O.N.Zavatskaya, S.A.Guchenko

Structure and superficial tension of composite coverings

In work the structure of composite coverings is investigated by a method of atom-power microscopy. For the majority of coverings the globular structure is observed. In case of Fe-Al the covering structure represents not closed of dissipation structure. On dependence of microhardness of a covering on its thickness values of a superficial tension are defined. In case of firm solutions the size of a superficial tension is size additive. The knowledge of a superficial tension a component of coverings allows to select their structure so that to receive a covering with the set properties.

АСПАПТАР ЖӘНЕ ЭКСПЕРИМЕНТ ТЕХНИКАЛАРЫ ТЕПЛОФИЗИКА И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ТЕПЛОТЕХНИКА

ӘОЖ 621.7

Г.К.Ахметова, А.К.Хасенов, Б.Р.Нүсіпбеков

Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті (E-mail: bek_nr1963@mail.ru)

Бағалы компонентті материалдарды электроимпульсті тәсілмен бөлшектеу

Бағалы металдардың концентраттары мен кендерін өңдеуде белгілі әдістер және әрекеттегі өндірістік қондырғылар көп энергияны қажет етеді, таза өнімнің толық алынуын қамтамасыз етпейді, экологиялық және экономикалық тұрғыда тиімсіз болып табылады. Кенді ұсақтауда біздің ұсынып отырған электрогидроимпульсті тәсіліміз сұйықтағы ұшқынды электрлік разрядтың нәтижесінде пайда болатын импульсті соққылы толқынның энергиясының қолданылуына негізделген. Берілген әдіс үнемді, экологиялық таза және кез келген технологиялық тізбекке оңай бейімделе алады.

Кілтті сөздер: концентраттар, металдар, ұсақтау, электроимпульсті тәсіл, технологиялық тізбек, ұшқын.

Алтын (Au) — өте сирек кездесетін металл. Жер қыртысындағы құрамы $4 \cdot 10^{-7} \%$, яғни 1 км^3 -де 12 т алтын болады. Бұл мыс, цинк немесе қорғасын сияқты металдар құрамына қарағанда бірнеше мың рет аз, сондықтан да алтын қазбасын іздеу ретінде оның табиғатта кездесу шарттарын түсіну маңызды. Әрі кеннің химиялық құрамы мен пайдалы құрауыштардың өндірістік маңыздылығын білу және де зиянды қоспаларды табу толығымен зерттелуі қажет. Кендегі олардың құрамы мемлекеттік стандартпен бекітілген химиялық, спектралдық, физикалық және басқа да тәсілдердің үлгіні талдауымен анықталады [1–10].

Алтынның агрессивтік орталардың әсеріне деген тұрақтылығы өте жоғары, электр және жылу өткізгіштігі бойынша күміс пен мыстан кейін орын алады, алтын ядросы нейтрондарды ұстау қимасы үлкен, инфрақызыл сәулелерді шағылыстыру қабілеті 100 %-ға жақын, балқымада каталитикалық қасиеттері пайда болады. Алтын технологиялық металл болып табылады, одан микронды сым мен өте жұқа фольганы жеңіл өндіреді. Металл мен керамиканы алтынмен жалатады. Алтын жақсы дәнекерленіп, жоғарғы қысымда қыздырылып жалғанады. Мұндай пайдалы қасиеттердің жиынтығы алтынды қазіргі маңызды техника салаларында: байланыс техникасында, химияда кең қолданылуына себеп болды [2].

Бөлшектеу және ұсақтау — грануметрлі құрамды немесе минералдарды ыдырату үшін қажетті дәрежеде берілген түйірлі сыртқы күштердің әсерінен пайдалы қазбалардың бұзылу процесі. Бөлшектеу мен ұсақтау процесінде материалдардың қайта ұсақталуын болдырмау қажет, себебі ол сапалы (шамамен 20–10 мкм ірі жұқа бөлшектерді қанағаттандырмайды) нәтижелерді алуды нашарлатып, үрдісті қымбаттатады. Бөлшектеу және ұсақтау үрдістерін түбегейлі өзара айыруға болмайды. Бөлшектеу нәтижесінде 5 мм көрнекті ірі, ал ұсақтау нәтижесінде 5 мм төмен өнімдер пайда болады. Қажетті ұсатудың бірінші түрі бөлшектермен, екіншісі — диірменмен (ұсақтағышпен) іске асырылады. Бағалы металдардың кендерін өңдеудің зерттелген әдістері мен әрекеттегі өндіріс қондырғылары энергияны көп қажет етеді және кеннен таза өнімді толық өндірмейді. Сонымен қатар өндірісте қолдану үшін кендегі алынатын дайын өнімнің 40 % құрайды. Аталмыш кенді ұсақтау үшін соққылы толқын тәртібінде жұмыс істейтін электрогидроимпульсті қондырғыны пайдаланамыз [3].

Электрогидравликалық эффект — ПӘК-і жоғары, электр энергиясын механикалық энергияға айналдыратын, ешқандай аралық механикалық сатының көмегінсіз жүзеге асатын жаңа өндірістік

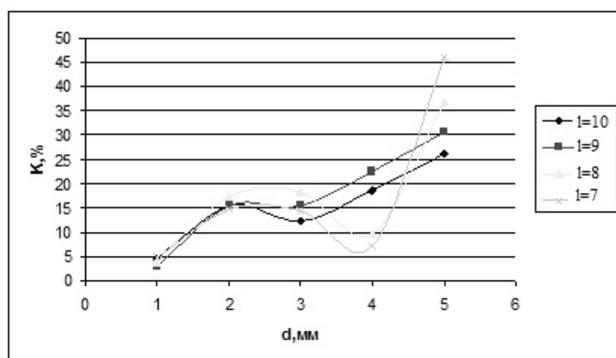
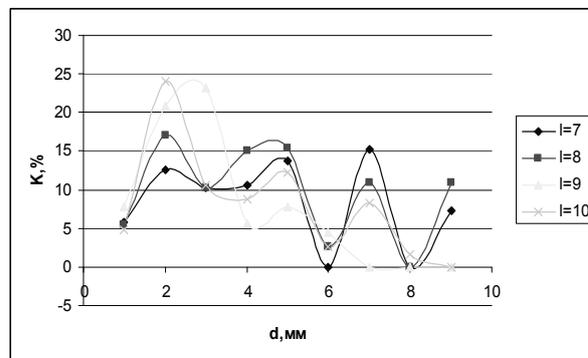
әдіс. Импульстік қысымды тудыратын разряд формасы әр түрлі болуы мүмкін: ұшқындық, кисталық, кистасыз (импульстік электрлік жел деп аталады). Электрогидравликалық эффектiнiң көптеген технологиялық мүмкiндiктерiн қамтамасыз ететiн негiзгi әдiс өткiзгiш сұйықтарда өте ұзын ұшқынды разрядты алу әдiсi болып табылады. Электрогидравликалық эффектiнi «жылулық жарылыс» әдiсiмен де алуға болады, мұнда сұйықта орналастырылған электродтар арасындағы ұшқынды разряд электродтарды тұйықтайтын ток өткiзгiш элементтiң электрлiк жылулық жарылысымен ауыстырылады. Бұл әдiстi қолдану электрогидравликалық өндеудi қолдану облысын жоғары температуралы орталарға, соның iшiнде плазмаға және балқыған тұз және металдарға дейiн кеңейтедi. Электрогидравликалық эффектiнiң жоғары ПЭК-i, сонымен қатар оның ерекше мүмкiндiктерi электрогидравликалық эффектiнi халық шаруашылығының кез келген облысында қолдануға мүмкiндiк бередi [11].

Электрогидроимпульстi құбылыспен бұзылған кеннен бағалы металдарды алуда тиiмдi технологиялық әр түрлi әдiстердi қарастыру, олардың алыну табиғатын және түрiн сипаттайтын физикалық қасиеттерi мен текстуралық-құрылымды ерекшелiктерiне, химиялық және минералдық құрамдарына талдаулар жасауды қажет етедi.

Пайдалы қазбалардан бағалы құрауыштардың алыну әдiстерiн қарастыруда әр түрлi талдаулар жүргiзiлдi. Спектралды талдау затты дәлелдеу материалдың химиялық құрамын зерттеу үшiн кеңiнен қолданылады. Бұл тәсiл элементтiң атомын талдау белгiлi бiр толқын ұзындығы бар түрлi сәулеленудiң жеке жиынтығына сәйкес келетiн, белгiлi бiр күрделi жүйенi құрайтынына негiзделген. Берiлген элементке тән сәулелену жиынтығы спектр деп аталады.

Тәжiрибелiк зерттеу жұмыстары Нұрқазған кенi үшiн жүргiзiлдi. Алғашқы кеннiң көлемi мен мөлшерi үлкен болғандықтан, зерттеу жүргiзу алдында, ол механикалық жолмен белгiлi бiр фракцияларға ұсақталынды. Зерттеу жұмыстары разряд энергиясының, конденсатор батареясының сыйымдылығының, коммутирлеушi қондырғыдағы электродаралық қашықтықтың түрлi мәндерiнде жүргiзiлдi.

Алынған нәтижелер бойынша өнiмнiң бөлшектену дәрежесiнiң өңделген кен диаметрiне (1-сур.), коммутирлеушi қондырғыдағы электродаралық қашықтығына (2-сур.) және разряд энергиясына тәуелдiлiктерi алынды (3-сур.).

а) $d_{фр} = 5 \text{ мм}$ ә) $d_{фр} = 10 \text{ мм}$

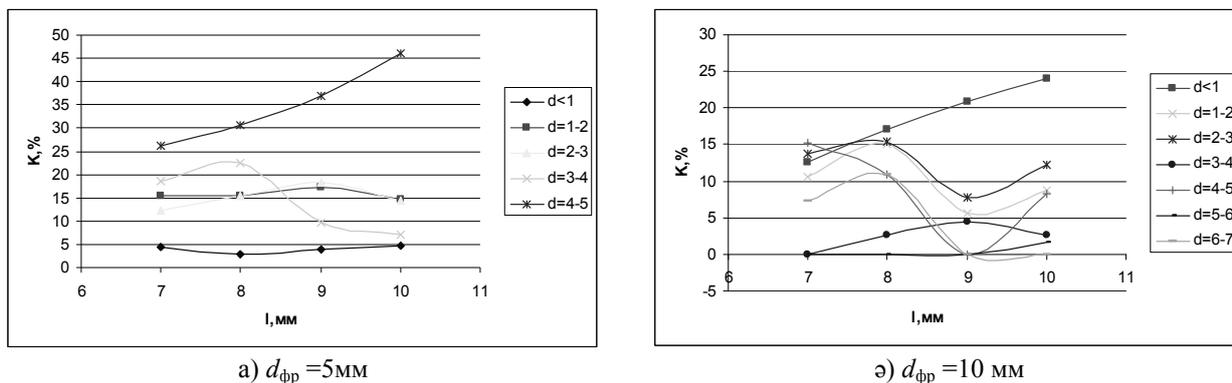
1-сурет. Кеннiң бөлшектену дәрежесiнiң өңделген өнiм диаметрiне тәуелдiлiктерi

1 а, ә-суреттерiндегi тәуелдiлiктерде электродаралық қашықтың ($l_p = 7, 8, 9, 10, 11 \text{ мм}$) белгiлi параметрлерi мен фракция диаметрi $d_{фр} = 5 \text{ мм}$ (а суретi), $d_{фр} = 10 \text{ мм}$ (ә суретi), кендi өндеу уақыты $\tau_{өнд} = 4 \text{ мин}$ және конденсатор батареясының сыйымдылығы $C = 0,25 \text{ мкФ}$ болғанда алынған нәтижелерi келтiрiлген.

1 а-суреттен байқайтынымыздай, коммутирлеушi қондырғыдағы электродаралық қашықтықтың нақты мәні 7 мм болған кезде алғашқы жұмыс арнасына салынған фракцияның 45 % ұсақталмай қалған, ал сәйкесiнше бұл параметрде 1 мм-ге дейiн ұсақталған кеннiң жалпы мөлшерi тек 5 %-ды құрады.

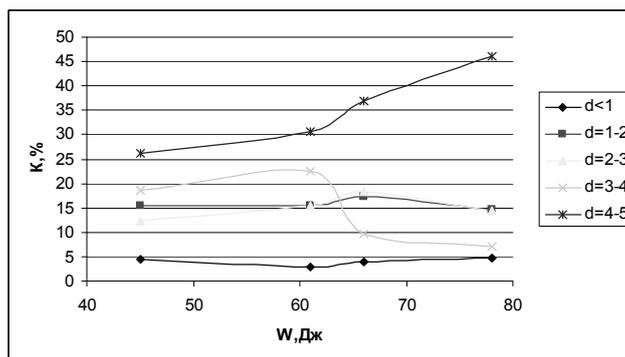
Келесi нәтижелерден байқайтынымыздай, 10 мм электродаралық қашықтықта ұсақталған фракцияның бастапқы мөлшерi 7 мм-лiк ара қашықтыққа қарағанда 20 %-ға көбейген, яғни электродаралық шама өскен сайын ұсақталу дәрежесi де арта бастайды.

Келесі 1 ә-суретінде де осындай нәтижелерді аңғаруға болады, мұнда 10 мм электрод арақашықтықта алғашқы фракцияның ($d_{фр} = 10$ мм) бәрі толығымен ұсақталып кеткен.



2-сурет. Кеннің бөлшектену дәрежесінің коммутирлеуші қондырғыдағы электродаралық қашықтығына тәуелділігі

Ал 2 а, ә-суреттерінде кеннің бөлшектену дәрежесінің коммутирлеуші қондырғыдағы электродаралық қашықтығына нақты байланысы бар тәуелділік графиктері көрсетілген. 1 ә-суреттегі мәліметтерді толықтыру үшін нақтыланған электродаралықтарында өңдеу жұмыстары жүргізілді. Бұл суреттерден де байқайтынымыздай, зерттелген кеннің бөлшектену дәрежесінің жұмыс арнасындағы электродаралық қашықтықтарға да тәуелділіктері айқындалды. Сонымен қатар жұмыс арнасында өңделетін алғашқы фракциялардың немесе кеннің диаметрлері айрықша әсер ететіні байқалды.



3-сурет. Кеннің бөлшектену дәрежесінің разряд энергиясына тәуелділігі, $d_{фр} = 5$ мм

Жоғарыдағы 3-суретте разряд энергиясы артқан сайын кеннің бөлшектену дәрежесі ұлғая бастайды. Осы көрсетілген тәуелділіктерден ең тиімді фракция диаметрі $d_{фр} = 5$ мм болатыны анықталып, электрогидравликалық эффектінің жалпы заңдылығы орындалатыны көрсетілді.

Осы аталғандарды ескере отырып, ұсынылған әдістің және процестің параметрлері өнеркәсіптік шарттарда жарамды, яғни кендерді жеңіл ұсақтауға және бөлшектеуге мүмкіндік беретіндігі дәлелденді.

References

- 1 *Kulinich V.V., Sagunov V.G., Uzhkenov B.S.* Deposits of mining raw material of Kazakhstan. Reference book. — Almaty, 2000. — 200 p.
- 2 *Meretukov M.A., Orlov A.M.* Metallurgy of noble metals. Foreign experience. — M.: Metallurgy, 1991. — 205 p.
- 3 *Tazhibaeva P.T., Ponamarev D.V.* Large deposits of Kazakhstan. — Almaty, 1980. — 185 p.
- 4 *Beisenbaev A.M.* Mining-and-geological reference book on development of ore deposits. — Almaty: Rauan, 1997. — 310 p.
- 5 *Abdullin A.A.* Geology of Kazakhstan. — Almaty, 1981. — 214 p.
- 6 *Rodygin A.I.* Microstructure analysis of quartz (with the methodical pointing and examples of geological). — Tomsk, 1994. — P. 3–13

- 7 *Osinski A.V., Lebedev V.V.* Ontogenicheskie methods of assessment of natural raw quartz (piezo-optical and vein quartz) at the scale of the geological survey 1:50 000 // VSEGEI. — 1992. — P. 3–15.
- 8 *Bronnikov D.M.* Physico-technical and technological problems of development and enrichment of solid minerals: Materials Conf., 1981 // USSR Academy of Sciences. Institute of Problems. complex. Exploitation of Mineral Resources. — M.: IPKON, 1982. — 74 p.
- 9 Physical properties of mountain breeds and minerals (petrophysics). Reference book of geophysics. — M.: Bowels of the earth, 1984. — 445 p.
- 10 *Hodakov G.S.* Physics of the grinding. — M.: Nauka, 1972. — 308 p.
- 11 *Kurec V.I., Usov A.F., Cukerman V.A.* Electro-impulsive disintegration is a method of electrol destruction of materials in operations: Materials of III Congress of CIS Countries of SNG. — M., 2001. — P. 230–231.

Г.К.Ахметова, А.К.Хасенов, Б.Р.Нусипбеков

Дробление материалов с ценными компонентами электроимпульсным методом

Известные способы и производственные установки, применяемые при обработке концентратов ценных металлов и ископаемых, нуждаются в больших количествах энергии, не обеспечивая при этом полной чистой выработки, т.е. экологически и экономически являются невыгодными. Нами предлагаемый электроимпульсный способ дробления ископаемого применяется для энергии ударно импульсной волны, который образуется в результате электроразрядной искры в жидкости. Данный способ дробления наиболее выгодный, экологически чистый и легко приспособливаем при любой технологической последовательности.

G.K.Ahmetova, A.K.Hasenov, B.R.Nusupbekov

Crushing of the materials with valuable components by electric pulse method

At treatments of concentrates of valuable metals and minerals the known methods and productive options need in a great deal energies, does not provide the complete clean making, ecologically and economically is unprofitable. For crushing of minerals the offered by us electro impulse method for creation the energy shock impulsive wave, that appears as a result electro- bit spark in a liquid. This method of crushing is developing, advantageous, ecological clean and it easily adapts to any technological sequence.

К.Кусайынов, А.Ж.Сатыбалдин, А.К.Хасенов, М.М.Тургунов, Д.Мамирбаев

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: turgunmurat@mail.ru)

Исследование влияния электрогидроимпульсного разряда на физико-химические свойства высоковязкого углеводородного сырья

Показано, что в настоящее время основной причиной роста цен на нефть является постоянный рост потребности в нефти и уменьшение производства классических масел; легкие масла заменяются высоковязкой нефтью, природным битумом. Отмечено, что высоковязкая нефть является источником не только моторных масел, а также ценных нефтепродуктов, таких как простые и сложные эфиры, а также источником тяжелых металлов — никеля и ванадия. Отмечено также, что содержание ванадия в высоковязкой нефти равно его содержанию в руде. Комплексное исследование и использование тяжелой нефти в Республике Казахстан было проведено впервые; ранее она использовалась в основном для производства котельного топлива и моторных масел. Установлено, что наиболее перспективным способом улучшения физических и химических свойств тяжелой нефти, повышения выхода легкой и средней фракций является волновой эффект с помощью электрогидравлического воздействия на органическую часть высоковязкой нефти.

Ключевые слова: нефть, нефтепродукты, фракции нефти, электрогидроимпульсный разряд.

Непрерывный рост потребления нефти и нефтепродуктов в связи с прогрессивным развитием нефтепотребляющих отраслей, а также ожидаемым истощением запасов классических нефтей основных месторождений ставит перед многими государствами, которые базируются на ее использовании, задачу радикального изменения технологии ее переработки или замещения на менее дорогую, более доступную высоковязкую нефть, запасы которой в настоящее время значительные. Высоковязкая нефть является источником производства не только моторных масел, нефтебитумов и котельного топлива, но и ценных нефтехимических веществ, таких как гетероорганические и сульфокислотные соединения, нафтеновые кислоты, простые и сложные эфиры, а также тяжелых металлов — никеля и ванадия. Следует особо отметить, что содержание ванадия в высоковязкой нефти равноценно содержанию его в руде.

Наиболее перспективным путем улучшения физико-химических свойств высоковязкой тяжелой нефти, увеличения выхода легких и средних углеводородных фракций является волновое воздействие электрогидроимпульсным разрядом на тяжелую углеводородную органическую массу высоковязкой нефти.

Электрогидроимпульсный эффект одновременно сочетает в себе сильное механическое сжатие, ультразвуковое и рентгеновское воздействия, а также кавитацию. Образующиеся в процессе разряда электромагнитные поля также оказывают сильное влияние, как на сам разряд, так и на ионные процессы, протекающие в окружающей его жидкости. Под их воздействием происходят разнообразные физические изменения и химические реакции в обрабатываемом материале.

Исследования по улучшению физико-химических свойств высоковязкой нефти с использованием электрогидроимпульса имеют особое теоретическое и прикладное значение для физической химии, а также для процессов нефтепереработки, катализа и теплоэнергетики.

Использование электрогидравлического эффекта в химической промышленности и химическом машиностроении — одно из самых перспективных, но пока и наименее освоенных направлений в развитии электрогидравлики [1].

Электрогидравлические удары способны весьма эффективно и быстро смешивать между собой в виде высокодисперсных эмульсий самые разнообразные вещества, которые затем могут долгое время не расслаиваться [2, 3]. Достижимая дисперсность эмульсий зависит как от свойств самих смешиваемых компонентов, так и от энергии, затраченной на изготовление эмульсии, а при заданной энергии импульса — от времени обработки путем ее воздействия электрогидравлическим эффектом. Эмульсии двух или нескольких несмешивающихся жидкостей могут быть получены различными способами, каждый из которых осуществляется с помощью специального устройства [3].

Нами было исследовано влияние продолжительности обработки ЭГЭ, межэлектродного расстояния в ячейке стендовой установки ЭГЭ, емкости конденсаторной батареи и импульсного напряжения

ЭГЭ в стендовой установке на уменьшение кинематической вязкости нефти и увеличение выхода легкой и средней фракций из ВВН.

На рисунке 1 показано влияние продолжительности обработки и межэлектродного расстояния на выход легкой и средней фракций.

Из полученных данных (рис. 1) видно, что электрогидроимпульсное воздействие влияет на выход легкой и средней фракций. При увеличении продолжительности времени обработки ВВН от 4 до 10 мин наблюдается рост выхода легкой и средней фракций с 23 до 53 % (межэлектродное пространство ячейки обработки составляет $L=6-12$ мм).

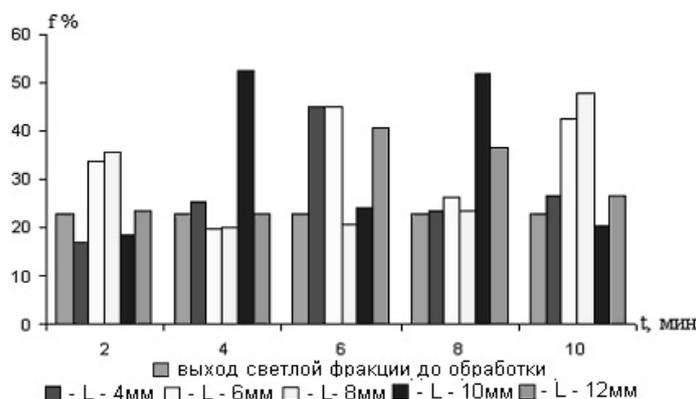


Рисунок 1. Влияние продолжительности времени и межэлектродного пространства электрогидроимпульсной обработки на увеличение выхода легкой и средней фракций

На рисунке 2 показано влияние импульсного напряжения, емкости конденсаторной батареи и межэлектродного пространства на выход легкой и средней фракций после обработки электрогидроимпульсными разрядами.

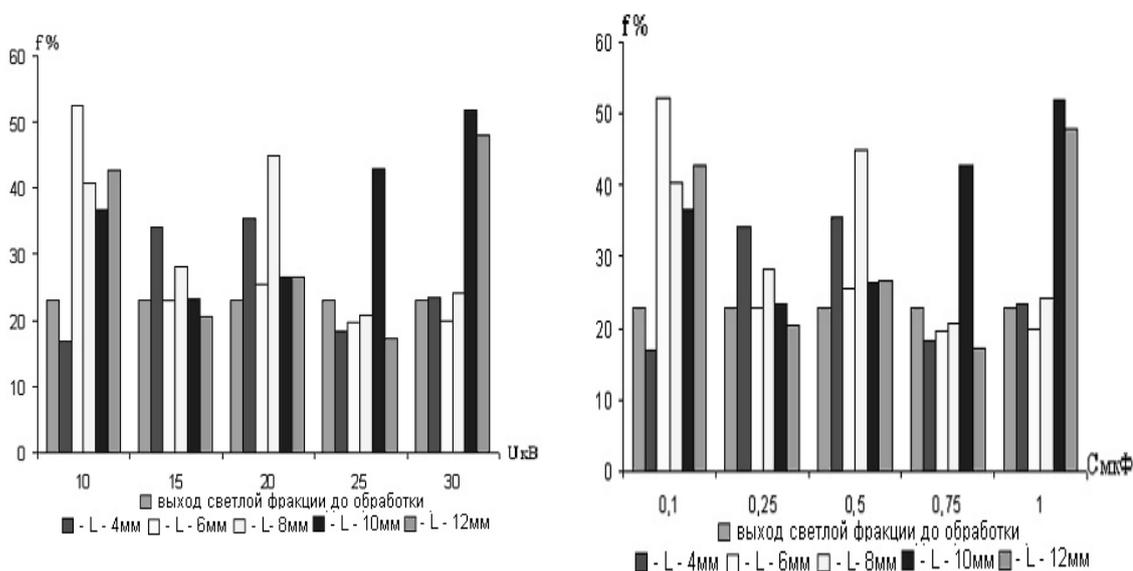


Рисунок 2. Влияние разрядного напряжения, емкости конденсаторной батареи и межэлектродного расстояния коммутирующего устройства на увеличение выхода легкой и средней фракций

Приведенные данные (рис. 2) показали, что с увеличением разрядного напряжения от 10 кВ до 30 кВ и емкости конденсаторной батареи от 0,1мкФ до 0,5мкФ при обработке органической массы тяжелой нефти месторождения Каражанбас наблюдается увеличение выхода легкой и средней фракций с 23 до 53 %.

Таким образом, результаты исследования показали, что уменьшение величины кинематической вязкости высоковязкой нефти месторождения Каражанбас происходит при электродном расстоянии в ячейке обработки электрогидроимпульсными разрядами от 4 до 8 мм, а продолжительность времени обработки электрогидроимпульсным воздействием увеличивает выход легкой и средней фракций ВВН при времени выдержки в интервале от 4 до 8 мин, а разрядное напряжение коммутирующего устройства при этом составляет 10 кВ, а емкость конденсаторной батареи 0,1 мкФ [4, 5].

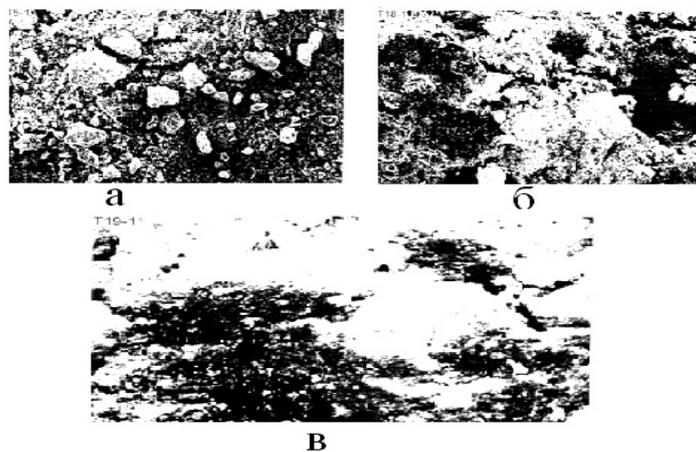
На рисунках 3, 4 представлены микрофотографии твердых остатков, полученных после предварительной обработки ВВН в присутствии каталитических добавок. Микрофотографии твердой фазы сняты на электронно-сканирующем микроскопе JSM 5910 при увеличении в 200 раз.

На микрофотографии (рис. 3) видно, что до обработки электрогидроимпульсным разрядом ВВН полученные твердые остатки остаются недеформированными и имеют острые углы [6].



Рисунок 3. Микрофотография Каражанбасской нефти до обработки электрогидроимпульсным воздействием

На рисунке 4 а, б, в показаны микрофотографии твердой фазы, полученные при обработке ВВН с помощью ЭГЭ из Каражанбасской нефти при различном в ней содержании каталитических добавок.



а — 1 %; б — 3 %; в — 5 %

Рисунок 4. Микрофотография твердых остатков, полученных из Каражанбасской нефти при различном содержании каталитических добавок после обработки с помощью ЭГЭ

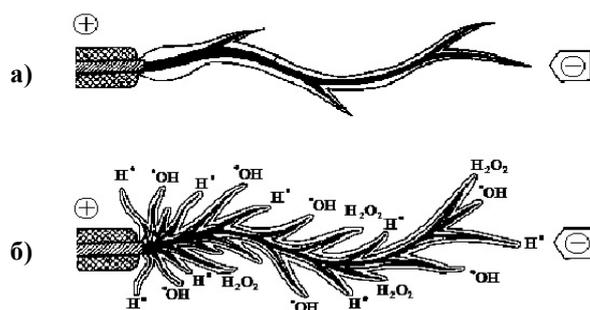
Как видно из рисунка 4 а, б, в, после обработки нефти с помощью ЭГЭ в присутствии каталитических добавок от 1 до 5 % дисперсность твердой фазы резко уменьшается, и на микрофотографии наблюдается полное рассеивание каталитических добавок. Фазовый анализ твердых остатков показал, что в процессе обработки с помощью ЭГЭ в смеси, состоящей из нефти и каталитической добавки пирита, последний восстанавливается до пирротина.

Результаты анализа твердых остатков, полученные с помощью электронного микроскопа, подтверждают литературные данные [6] о том, что в процессе восстановления пирита до пирротина образуется сероводород, который, в свою очередь, начинает распадаться на поверхности образующегося пирротина на два активных гидрирующих радикала: водородный Н[•] и сероводородный HS[•].

На основе сказанного выше мы предлагаем следующую схему-механизм процесса воздействия электрогидроимпульсным эффектом на активацию органической массы ВВН.

Основным действующим фактором химического воздействия на предразрядной стадии процесса разряда являются сверхмощные электрические поля, способные растягивать и превращать в диполи все неполярные молекулы, а некоторые из полярных молекул даже разрывать на ионы. Магнитные силы определяют общее число ионов и диполей, участвующих во взаимном противоположно направленном их перемещении, и обуславливают характер этого движения в перпендикулярном к нему направлении, либо, наоборот, раздувая движущиеся потоки зарядов. Отсюда напрашивается естественный вывод о том, что если магнитное поле изменяет концентрацию ионов, а следовательно, и свободных радикалов в том или ином объеме ячейки обработки, то тем самым оно уже превращается в очевидный и достаточно активный фактор химического воздействия [1, 3].

На рисунке 5 показан стример и образование на усах высокорреакционных радикалов (H^{\cdot} , $\cdot OH$).

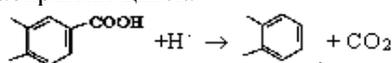


а) стример;
б) усы стримера в газовой оболочке

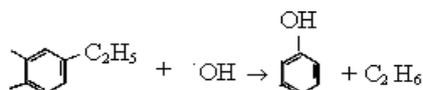
Рисунок 5. Стример и образование на усах высокорреакционных радикалов

При электрогидроимпульсном воздействии на ВВН протекает ряд сильных гидродинамических превращений легкой и тяжелой части нефти, обусловленных появлением в сверхкритических состояниях высокорреакционных радикальных частиц типа H^{\cdot} и $\cdot OH$, которые вызывают ряд химических реакций [7]:

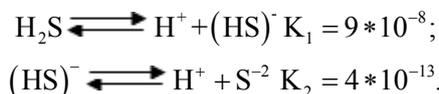
1. Декарбоксилирование без раскрытия цикла



2. Деалкилирование

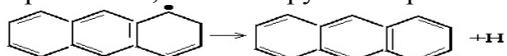


В процессе обработки ВВН с помощью электрогидроимпульсных воздействий выделяется вода, и весь катализатор находится в газовой смеси продуктов деструкции ВВН H_2S , H_2 в присутствии воды. Взаимодействия сероводорода с водой приводят к образованию сероводородной кислоты. Эта кислота слабая и диссоциирует ступенчато:

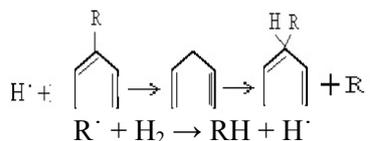


Образование активных водородных ионов (H^+) и сероводородных ионов (HS^-) создает условия для ионного гидрирования тяжелой органической части ВВН.

Как известно в работе [7] в условиях деструкции ТУС, в частности ВВН, образуются высокорреакционноспособные радикалы, такие как H^{\cdot} и $\cdot OH$, арилы и алкилы. Атомарный водород образуется при высоких температурах из газообразного водорода $R^{\cdot} + \text{H}_2 \rightarrow \text{RH} + H^{\cdot}$ за счет реакции, в которых энергия, необходимая для его образования, компенсируется образованием стабильной системы:



Атомы водорода считаются [8] основными агентами отщепления заместителей по механизму, предложенному М.Г.Гоникбергом



Лимитирующей стадией является присоединение атома H^\cdot , реакция становится цепной в присутствии водорода и происходит генерирование высокорекреационных радикалов, $\cdot\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5^\cdot$ и CH_3^\cdot , CH_2^\cdot и CN^\cdot .

Таким образом, нами установлено, что в процессе активации тяжелой органической части нефти с помощью электрогидроимпульсного воздействия образование высокорекреационных радикальных частиц (H^\cdot и $\cdot\text{OH}$) проходит через две стадии: 1-я стадия — это образование радикальных частиц, которые вызваны образованием стримера; 2-я стадия — это стадия образования радикальных частиц (H^\cdot , $\cdot\text{OH}$) и активных ионов водорода (H^+), которые образуются за счет электропробоя, и они в условиях деструктивной гидрогенизации увеличивают скорость распада тяжелой органической части нефти на непредельные соединения и радикалы. Их стабилизация вызывает высокий выход легких и средних фракций из ВВН.

Внедрение предложенной электротехнологии может представлять большой интерес для разработки как действующих, так и законсервированных месторождений «тяжелой» нефти, основное количество которой находится в различных регионах Казахстана. Кроме того, переработка по предлагаемой технологии тяжелых остатков нефтепереработки позволит значительно увеличить эффективность действующих НПЗ различной производительности.

References

- 1 Yutkin L.A. Electrohydraulic effect and its application in industry. — L.: Mechanical Engineering, 1986. — P. 41.
- 2 A. 123 500 USSR. The method of blasting rocks and other materials and device for its implementation / Yutkin L.A., Goltsova L.I. Appl. 04.03.57, 571747/22, publ. in BI, 1959, H 21.
- 3 Yutkin L.A. Electro effects and some possible applications. — L.: A DSTI, 1959. — P. 16.
- 4 Kusaibynov K., Nusupbekov B.R., Salybalidin A.Zh. Effect of treatment on the structure elektrogidroiimpulsnoy heavy hydrocarbon compounds // Chaos and structures in nonlinear systems. Theory and Experiment: Proceedings of the 6th Intern Conf / ENU. — Astana: ENU Publ., 2008. — P. 267–270.
- 5 Kusaibynov K., Nusupbekov B.R., Salybalidin A.Zh. Effects of electro-hydraulic effect on the composition of oil: International Scientific Conference «Shokhan tagylymy-13». — Kokchetav, 2008. — P. 254–258.
- 6 Lipovich V.G. Chemistry and processing of coal. — M.: Chemistry, 1988. — P. 335.
- 7 Gagarin S.G. Fundamental research on innovations chemical technology of coal in China // Coke and Chemistry. — 2007. — № 3. — P. 13–15.
- 8 Stein S.E. Chemistry of Coal Conversion // Plenum press. — 1985. — P. 13.

К.Кусаиынов, А.Ж.Сатыбалдин, А.К.Хасенов, М.М.Тургунов, Д.Мамирбаев

Жоғары тұтқырлы көмірсутекті шикізаттың физика-химиялық құрамына электрогидроимпульстік разрядтың әсерін зерттеу

Мұнай және мұнай өнімдеріне сұраныстың көбейіп және мұнай өнімдерін қолдану салаларының күрт дамуы классикалық мұнай кен орындарындағы мұнайдың азайуына байланысты көптеген мемлекеттер алдына бағасы жағынын арзан әрі классикалық жеңіл мұнайға қарағанда қоры анағұрлым көп жоғары тұтқырлықты мұнайды қолдануға және де жоғары тұтқырлықты мұнайды өңдеу мәселелері қолға алынуда. Алғаш рет ТМД елдерінде, оның ішінде Қазақстан Республикасында жоғары тұтқырлықты мұнайды қайта өңдеумен ауқымды зерттеу жұмыстары қолға алынды. Қазіргі кезде алдыңғы қатарда ауыр мұнайдың физикалық-химиялық құрамын жақсартуда мұнайдың ақшыл фракцияларын алу тәсілдеріне термиялық әдістер ғана емес, мұнайды қайта өңдеудің толқынды әдістері ұсынылып жатыр. Жоғары тұтқырлықты мұнайдың органикалық бөлігіне электрогидравликалық разряд толқынымен әсер ету — ауыр мұнайдың физикалық-химиялық көрсеткіштерін жоғарлатудың тиімді жолдары болып табылады.

K.Kusaiynov, A.Zh.Satybaldin, A.K.Hasenov, M.M.Turgunov, D.Mamirbaev

Investigation of the influence of electro hydraulic pulse discharge on physical and chemical properties of the high hydrocarbon

Nowadays the main reason for rising prices on oil is the constant growth of need for oil and decreasing production of classical oils. Light oils are replaced by high-viscous oils, natural bitums, residual oil products and their sources are several times higher than sources classical oils. High-viscous oils are the source of not only motor oils, but also valuable oil products, such as esters and ethers, and sources of heavy metals — nickel and vanadium. It is also important to note that content of vanadium in high-viscous oils is equal to its content in ores. Complex study and treatment of heavy oils in FIC, namely in the Republic of Kazakhstan was carried out for the first time, whereas formerly they were used mainly for the production of boiler fuel, oil bitums and motor oils. At the present time not thermal, but wave methods of treatment are becoming more and more important in improvement of physical and chemical properties of heavy oil and increasing outcome of light fractions. The most prospective way of improving physical and chemical characteristics of heavy oil, increasing the outcome of light and middle fractions is the wave effect by means of electrohydraulic impact on organic part of high-viscous oil.

УДК 550.83:553.43/574/

В.С.Портнов, А.К.Турсунбаева, Р.К.Камаров, А.Д.Маусымбаева

Карагандинский государственный технический университет (E-mail: umo@kstu.kz)

Современные проблемы геофизического опробования железорудных месторождений Казахстана

В статье обоснована целесообразность и эффективность использования геофизического опробования магнитным и селективным гамма-гамма методом железорудных месторождений по всему технологическому процессу от добычи до обогащения.

Ключевые слова: магнитные измерения, геологоразведка, индукционные методы измерения, рудные массы, магнитная восприимчивость, среднеквадратическая погрешность.

Введение

Железорудная промышленность занимает одно из ведущих мест в экономике Казахстана. Экономическое значение освоения железорудных месторождений определяется не только богатыми запасами, позволяющими развернуть открытые горные работы в большом объеме, но и близостью месторождений к металлургическим предприятиям Урала и Казахстана [1–3].

Ведущими промышленными типами железорудных месторождений являются осадочно-метаморфогенные магнетит-гематитовые месторождения [4], связанные с формацией железистых кварцитов докембрия. К этому типу месторождений относятся крупнейшие месторождения Курской магнитной аномалии (КМА), Кривого Рога, Кольского полуострова и Малого Хингана. За рубежом месторождения этого типа имеются в США (район Верхнего озера), Канаде, Китае, Индии, Южной Африке, Австралии и других странах.

Скарновые (контактово-метасоматические) месторождения магнетитовых руд [5, 6] имеют форму пластообразных залежей, линз и штоков, приуроченных к активным контактам умеренно-кислых интрузий с карбонатными и эффузивными породами. Запасы отдельных месторождений составляют от нескольких миллионов до первых миллиардов тонн. К этому типу месторождений относятся месторождения Тургайского прогиба Казахстана и Горной Шории, Ангаро-Илимские и другие, а из зарубежных месторождений — Айрон-Спринг (США).

Магнетитовые руды являются сильномагнитными, что и определило использование для их опробования магнитных методов. Поскольку магнетит-гематитовые, гематитовые, оолитовые руды являются слабомагнитными, то для их опробования разрабатывались ядерно-физические методы. В настоящее время почти все шахты Криворожского рудного района перешли на гамма-гамма-опробование добытой рудной массы.

В настоящей работе сделан анализ современного состояния проблемы геофизического опробования железорудных месторождений. Особое внимание уделено теоретическим и экспериментальным методам магниторазведки и нерешенным к началу наших исследований задачам. Рассмотрены вопросы использования селективного гамма-гамма метода для опробования железорудных месторождений и его аппаратной реализации [7, 8].

Характеристика геофизических методов опробования железорудных месторождений

Основными геофизическими методами поисков и разведки железорудных месторождений, которые могут использоваться для их опробования, являются грави-, электро-, магниторазведка и ядерно-физические.

Геологической основой гравиразведки является неравномерное распределение масс различной плотности, обусловленное концентрацией тяжелых или легких минералов, образованием складок, смещением слоев и т.п. [1–5].

В формулировке обратной задачи требуется, чтобы гравитационное поле было задано на бесконечном множестве точек и именно тех масс, которые подлежат определению [9–11]. Наиболее широко гравиразведка использовалась на пластовых месторождениях Кривого Рога. За рубежом (США, Канада, Китай и др.) для железорудных месторождений типа Курской магнитной аномалии и Кривого Рога, месторождения Зигерланд (Германия) методы гравиразведки применяются для обнаружения рудных тел в межвыработочном пространстве.

Нами были сделаны измерения вторых производных гравитационного потенциала на Соколовском подземном руднике с целью выявления рудных тел в межвыработочном и призабойном пространствах, однако наличие в недрах полостей, заполненных водой, глинистым материалом, мощных зон разуплотненных руд, пространственное положение которых трудно определимо, привели к неоднозначности интерпретации результатов исследований.

Имеется сравнительно небольшой опыт применения метода вызванной поляризации для поисков месторождений магнетита (главным образом, скарнового типа). Использование дипольного электромагнитного профилирования (ДПМ) и дипольного индуктивного профилирования (ДИП) на месторождениях КМА и Кривого Рога дали положительные результаты [9, 12, 13].

Использование ДИП на рабочих площадках карьеров месторождений Качарский, Кентобе, Соколовский, Сарбайский сдерживается ограниченностью их размеров, наличием линий электропередач, буровых станков, железных дорог, а также достаточно высокими требованиями к геометрии установок и их положению относительно исследуемой среды. Проведенные исследования на месторождении Кентобе методом ДИП показали, что погрешность этого метода при определении содержания железа по рудному блоку составляет 5,1 % абс., что выше погрешности магнитных методов опробования.

Нами были проведены исследования возможности опробования баритизированных гематит-магнетитовых руд месторождения Западный Каражал методом удельного электрического сопротивления с разработанной конструкцией прижимного зонда для разведочных, взрывных скважин шахты [14]. Результаты определения содержания железа по зависимости между электрическим сопротивлением и содержанием железа были использованы для выделения рудных контактов, нерудных пропластов, оценки содержания железа с погрешностью 3,0–3,8 % абс. Низкая точность опробования обусловлена наличием сульфидной минерализации, интервалами обводнения и низкоомных пород.

Ограниченное применение методов электроразведки на магнетитовых месторождениях обусловлено также тем, что вкрапленные, вкрапленно-прожилковые руды, составляющие большую часть запасов, имеют слабую зависимость между содержанием железа и удельным сопротивлением.

Магниторазведка представляет собой комплекс методов решения геологических задач, основанных на различии магнитных свойств пород и руд [15, 16]. Наиболее важные параметры, необходимые при интерпретации результатов магниторазведки, — общая намагниченность пород I , магнитная восприимчивость α , естественная остаточная намагниченность I_n .

Достоверность найденных по магнитному полю значений I горных пород зависит от соответствия принятой модели реальному изучаемому магнитному объекту. Относительная погрешность модуля I , как правило, не превышает 10 %, при допустимой — ± 30 % [17, 18].

В скважинах проводятся измерения магнитной восприимчивости и компонент магнитного поля [19].

Применение методов магниторазведки наиболее эффективно на месторождениях магнитных руд: железистых кварцитов (магнетитовые разности), магнетитовых, титаномagnetитовых руд [20–22]. В магнитных породах ($\alpha > (50:100) \cdot 10^{-3}$ ед. СИ и содержание ферромагнитной фракции $> 0,01$) наблюдается закономерная корреляционная связь между магнитной восприимчивостью и содержанием магнетитового железа, которая и является основой магнитного опробования железорудных месторождений [22, 23].

Разрабатываемые месторождения железистых кварцитов расположены в пределах Криворожско-Кременчугского бассейна, Курской магнитной аномалии, на Кольском полуострове.

Методика применения каротажа магнитной восприимчивости для опробования предложена и апробирована ВИРГом совместно с «Кривбасгеология», «Днепрогеофизика» и другими экспедициями. Оценка достоверности работ показала, что определение содержания железа магнетитового по точности не уступает химическому (геологическому) опробованию [22].

Проведенные исследования на этих месторождениях [22] свидетельствуют об отсутствии единой зависимости между магнитной восприимчивостью пород и руд и концентрацией в них магнетита, что требует анализа этих закономерностей в пределах участков, горизонтов. Отмечается необходимость использования комплекса геофизических методов для определения общего железа и железа, связанного с магнетитом.

Таким образом, к общим задачам, которые следует решить для обеспечения точности, достоверности геофизического опробования, относятся: устранение дестабилизирующих факторов, которые можно разделить на две группы: факторы, связанные с минералогическим составом, текстурой, структурой руд, и факторы, связанные с условиями измерений магнитными методами и ядерно-физическими. Для уменьшения влияния первой группы факторов следует разработать методику классификации руд для геофизического опробования. Влияние второй группы может быть достигнуто новыми конструкциями датчиков, зондов, устройств, методикой измерений и градуирования.

Основные месторождения железных руд Казахстана представлены магнетитовыми рудами [3]. Это и обусловило широкое применение методов магниторазведки на этих месторождениях при поисковых, разведочных работах и в процессе эксплуатации месторождений.

Основными ядерно-физическими методами, применяемыми для опробования железных руд, являются [24, 25] гамма-методы, рентгенорадиометрический и нейтронные методы.

Рентгенорадиометрический метод определения железа применяется ограничено из-за малого квантового выхода низкоэнергетического рентгеновского излучения железа и требует специальной подготовки проб, учета влияния рентгеновского излучения других элементов, например, кальция.

При облучении горных пород нейтронами их взаимодействие сопровождается разнообразными ядерными реакциями. Типичным приложением нейтронных методов является определение элементов с аномально большими сечениями поглощения нейтронов. Атомы железа имеют сравнительно малое сечение поглощения, что, наряду со сложностью аппаратного, методического обеспечения, сложностью хранения источников, объясняет небольшое число разработок по применению нейтронных методов на железорудных месторождениях [26].

Гамма-методы, особенно ГГК-С, широко применяются на железорудных месторождениях из-за четкой корреляционной связи между содержанием железа и интенсивностью рассеянного гамма-излучения [27, 28].

Основные задачи, решаемые магнитными методами исследований на месторождениях магнетитовых руд

Основные направления использования скважинной магниторазведки для опробования магнетитовых руд определены в [15, 29]:

- оконтуривание, установление строения и морфологии рудных тел, построение физико-геологических моделей месторождений;
- выделение в скважинах интервалов магнитных руд и оценка их качества.

Теоретические задачи в скважинной магниторазведке делятся на:

- задачи, связанные со средствами измерений магнитного поля, создаваемого рудными телами и анализом их магнитных характеристик;
- задачи, связанные непосредственно с расчетом магнитных полей от рудных тел различной геометрической формы.

Первый тип задач связан с расчетом характеристик различных датчиков (индукционных, параметрических).

Второй тип задач связан с интерпретацией, основанной на анализе как внешних, так и внутренних полей намагниченных тел [20–22].

Метод скважинной магниторазведки сформировался в 1956 г. после создания В.Н.Пономаревым аппаратуры для регистрации вертикальной составляющей магнитного поля и магнитной восприимчивости горных пород.

Расчётам магнитных полей, создаваемых геологическими объектами, посвящены исследования А.К.Вейнберга, В.Н.Пономарева, А.Н.Бахвалова, Б.А.Брюсова, В.Н.Страхова, В.В.Колубакина, М.И.Лапиной, А.М.Полонского, Т.Н.Розе, А.И.Кудрявцева и многих других.

Аналитические выражения внутренних полей в большинстве случаев получены для тел, бесконечных по простиранию и падению, или тел конечных размеров, ограниченных поверхностями второго порядка [20, 21]. Выполнены расчеты внутреннего индуцированного поля в цилиндре конечных размеров [30]. В настоящей работе предложены новые подходы к решению как прямых, так и обратных задач магниторазведки.

В упомянутых выше исследованиях рассматривались стационарные задачи, описываемые уравнениями эллиптического типа. В магниторазведке существует ряд методов, приводящих к нестационарным задачам для магнитного потенциала. В первую очередь, это относится к методу искусственного подмагничивания, впервые предложенного В.Д.Стадухиным [31, 32]. Суть метода состоит в подмагничивании пород постоянным или низкочастотным первичным полем. Измеряются параметры вторичного поля, величины которых зависят от магнитных свойств рудного тела, его геометрии и глубины залегания.

На практике известными являются лишь первичные возбуждающие источники магнитного поля. В этом случае задача для магнитного потенциала сводится к уравнению, которое является уравнением параболического типа

$$\nabla^2 U - \gamma \mu_0 \partial U / \partial t = -q_0 / (\epsilon \epsilon_0). \quad (1)$$

Решение нестационарных задач для магнитного потенциала важно, по крайней мере, еще по двум причинам.

Во-первых, существует метод определения магнитных характеристик руд в естественном залегании по магнитным вариациям во времени.

Метод был предложен Б.М.Яновским [33] для выяснения природы намагниченности тел, т.е. является ли наблюдаемая намагниченность индуктивной, изменяющейся при магнитных вариациях, или обусловлена остаточной намагниченностью пород. Метод, в основном, применяют над телами с высокой намагниченностью, к которым относятся и магнетитовые руды.

Во-вторых, известно, что многие землетрясения сопровождаются вариациями геомагнитного поля. В 1961 г. С.А.Савадский предложил использовать сейсмомагнитный эффект для поисков магнетитовых руд, не выходящих на дневную поверхность. Полевые работы, включающие взрывы в скважинах, проведенные в 1967 г. Б.А.Ундзенковым и В.А.Шапиро, подтвердили наличие четкого сейсмомагнитного эффекта [34]. Однако отсутствие теории и достаточного массива экспериментальных данных не привело пока к широкому использованию сейсмомагнитного эффекта при поиске магнетитовых месторождений.

Приведенные ниже полученные нами решения нестационарной задачи для магнитного потенциала легко приводятся к известным задачам в стационарном случае, подробно решенным В.Н.Пономаревым и А.Н.Бахваловым.

Полученное аналитическое решение задачи о нестационарном магнитном потенциале открывает путь к созданию теории методов, основанных на воздействии на намагниченные объекты упругих колебаний и магнитного поля, а также комплексной интерпретации результатов исследований.

Результаты магнитометрических измерений существенно зависят от физико-химических свойств минералов, их текстуры, размера зёрен, давления, условий образования и ряда других факторов. Наличие столь большого количества факторов часто затрудняет интерпретацию экспериментальных данных и может привести к существенным ошибкам при подсчёте запасов руд. Магнитные свойства железосодержащих минералов исследовались в работах Т.Нагаты, Д.М.Печерского, Г.Н.Петровой, В.Н.Сухорада, Л.Е.Шолпо, В.И.Трухина, А.К.Курскеева, Б.М.Уразаева, А.А.Смелова, Л.П.Жоголева, И.И.Глухих, П.Н.Кобзаря, А.А.Сафронова и многих других. Были найдены эмпирические закономерности влияния размера зёрен, минерального состава, текстуры и других факторов на магнитные свойства железосодержащих минералов, изучены зависимости магнитной восприимчивости от объёмного содержания магнетита и т.д.

Однако общей теории, описывающей все эти влияния на магнитные свойства минералов, не существовало. В настоящей работе на основе методов неравновесной статистической термодинамики впервые построена теория, охватывающая большой круг закономерностей влияния различных факторов на магнитные свойства минералов.

Наиболее широкое распространение для оценки качества магнетитовых руд при их естественном залегании, отбитой рудной массы, бурового шлама, дробленных руд нашел метод магнитной восприимчивости (ММВ).

Каротаж магнитной восприимчивости впервые был осуществлен В.А.Шпаком в 1937 г. В дальнейшем трудами А.В.Вешева, Р.А.Бродинга, В.А.Мейера, Н.А.Иванова, С.И.Шавыкина, В.П.Кальварской, Б.Н.Тихонова, И.И.Глухих, С.Л.Жоголева, Ю.И.Кудрявцева и других развивались экспериментальные и теоретические основы индукционных методов измерения магнитной восприимчивости горных пород и руд в естественных условиях.

К началу наших исследований многие вопросы теории и практики метода магнитной восприимчивости оставались открытыми и получили своё решение в наших работах. В частности, были разработаны новые конструкции накладных датчиков, создана теоретическая модель индукционного проходного датчика и решён ряд других вопросов метода магнитной восприимчивости.

Индукционные методы измерения магнитной восприимчивости горных пород и руд в условиях естественного залегания [29, 35–37] основаны на явлении намагничивания геологических сред низкочастотным первичным полем и на изучении их вторичного поля. Однако индуцируемые в среде вихревые токи создают помеху при измерениях. Их воздействие подавляется аппаратными мерами: снижением частоты и синхронным выпрямлением сигнала. При переменном поле, в принципе, можно ожидать и явления дисперсии магнитных свойств. Лабораторными измерениями, однако, установлено отсутствие частотной зависимости и не обнаружено вязкой компоненты проницаемости в диапазоне звуковых частот [38]. Измеряемая магнитная восприимчивость имеет смысл обратимой восприимчивости. При относительно низких значениях первичного поля она близка к начальной восприимчивости, определяемой традиционным магнитометрическим методом.

В качестве устройств, преобразующих информацию о магнитной восприимчивости среды, используют индукционный зонд с источником и приемником поля. Источником является генераторная катушка, приемником поля служит приемная индукционная катушка. Иногда генераторная катушка совмещает функции источника и приемника (однокатушечный зонд). На приемник воздействует как первичное поле источника, так и вторичное поле намагничиваемой среды, которое зависит от магнитной восприимчивости.

Метод искусственного подмагничивания (МИП) [31, 32] позволяет определять магнитную восприимчивость горных пород и руд в естественном залегании и в сравнительно большом объеме пород (десятки и сотни тысяч кубических метров) [39, 40]. Сущность метода состоит в возбуждении магнитного поля с помощью расположенного на поверхности земли незаземленного контура с постоянным или пульсирующим током малой частоты (около 0,7 Гц). Породы, подмагниченные этим полем, создают дополнительный (вторичный) эффект, величина которого зависит от магнитной восприимчивости, глубины залегания и формы тел. Определению подлежит вторичное магнитное поле, создаваемое подмагниченными породами. Для этого непосредственно измеряют магнитное поле на исследуемом участке при отсутствии в контуре тока, а также нормальное поле контура над немагнитными породами (на контрольном участке). По вычисленному вторичному магнитному полю определяют магнитную восприимчивость пород или руд участка. Измерения производят магнитометрами наиболее высокой чувствительности. Аномальный эффект, составляющий 1–8 %, измеряют путем компенсации первичного намагничивающего поля контура [39].

Величина относительного аномального эффекта в центре квадратного контура для полупространства определяется формулой

$$(\Delta Z)_a / B_{z_0} = K\sqrt{2} / [1 + 4(h/K)^2] \cdot \sqrt{2 + 4(h/R)^2}, \quad (2)$$

где $(\Delta Z)_a$ — абсолютное значение аномального эффекта; B_{z_0} — нормальное поле контура в его центре; R — периметр квадратного контура; K — коэффициент отображения; h — глубинность исследований.

Аномальные эффекты в МИП не зависят от I_n и имеют максимальное значение над горизонтально залегающими телами. Под нормальным, или первичным, магнитным полем в МИПе понимается потенциал либо напряженность поля, создаваемого током в рамке при отсутствии намагничивающих тел. Так как методикой работ предусмотрено точное соблюдение размеров и формы прямоугольной рамки, то для оценки вертикальной составляющей Z_0 в точках, расположенных в плоскости XOY с началом координат в центре рамки, использовалась формула расчета первичного поля:

$$Z_0 = CIN \left\{ \sqrt{\frac{1}{(R+x)^2} + \frac{1}{(R+y)^2}} + \sqrt{\frac{1}{(R-x)^2} + \frac{1}{(R-y)^2}} + \sqrt{\frac{1}{(R+x)^2} + \frac{1}{(R-y)^2}} + \sqrt{\frac{1}{(R-x)^2} + \frac{1}{(R+y)^2}} \right\}, \text{нТл}, \quad (3)$$

где N — число витков; C — коэффициент пропорциональности (СИ $C = 1/4\pi$, в СГС $C = 0,1$).

Из (3) следует, что для получения интенсивного намагничивающего поля следует изготавливать рамку из провода с малым сопротивлением, большим числом витков и питать максимально возможным током. Практика работ показала, что при существующей технологии отработки магнетитовых месторождений открытым способом размеры рабочих площадок горизонтов позволяют работать с рамками 15x15, 30x30 м, а измерения выполнять в пределах относительно однородного поля, где недостаточно точная установка прибора не приводит к существенным погрешностям. Для квадратной рамки формула (3) принимает вид

$$Z_0 = \frac{56,6INC}{R}. \quad (4)$$

Основные характеристики использования гамма-гамма-методов для опробования железных руд

Магнитные методы опробования железных руд, где железо входит в состав слабомагнитных или немагнитных минералов, неэффективны. В этом случае наиболее перспективными являются ядерно-физические методы исследования и, в частности, гамма-гамма методы.

Благодаря основополагающим работам М.М.Соколова, Г.М.Воскобойникова, Е.М.Филипова, В.А.Арцыбашева, В.А.Мейера, Ю.И.Кудрявцева, А.П.Очкура, Г.А.Пшеничного и многих других, гамма-гамма методы прочно вошли в практику геофизического опробования руд. Однако в случае гамма-гамма методов число факторов, влияющих на результаты геофизического опробования, значительно больше, чем в случае магнитных измерений. Помимо минерального состава, текстуры руд и т.д., существенную роль играет геометрия измерений, которая предъявляет довольно жёсткие требования к конструкции измерительных устройств. К этому нужно добавить и влияние влажности, и зависимость результатов измерений от энергии первичных гамма-квантов.

Гамма-гамма метод изучения состава и плотности пород и руд основан на регистрации рассеянного ими гамма-излучения от внешнего источника [27, 28]. В плотностном гамма-гамма-методе (ГГМ-П) с источниками излучения с энергией более 300 кэВ основным фактором изменения интенсивности вторичного гамма-излучения является комптоновское рассеяние [24].

В селективном гамма-гамма методе (ГГМ-С), использующем энергии, гамма-квантов меньше (200–300) кэВ, но не меньше K -скачка поглощения, сечение фотоэлектрического поглощения сильно зависит от энергии гамма-кванта и атомного номера вещества, при этом интенсивность поглощения излучения источника растёт с ростом атомного номера вещества (элемента).

Таким образом, при опробовании железных руд возможность использования гамма-методов основана на зависимости линейных коэффициентов ослабления гамма-излучения и коэффициентов преобразования первичного излучения во вторичное от плотности горных пород и руд и содержания в них железа [27]. Измерения в гамма-методах осуществляются либо в геометрии прохождения гамма-излучения через слой, либо в геометрии отражения гамма-излучения от слоя.

При исследовании скважин, стенок горных выработок, обнажений, дробленой руды различной крупности в методе используют случай, когда источник и детектор расположены по одну сторону исследуемой среды [41].

Конструкции зондовых устройств, используемых в ГГМ-П и ГГМ-С, принципиального отличия не имеют. Основные варианты их расположения (источник–детектор–исследуемая среда) приведены на рисунке 1.

Проведенные нами исследования минералогического состава железных руд месторождений Казахстана, их текстурных и структурных факторов свидетельствуют о том, что при опробовании руд ГГМ-С в естественном залегании в пределах выделенных групп руд содержание «тяжелых» элементов, плотность, пористость, влажность изменяются незначительно, что предопределило выбор ГГМ-С для определения общего железа. Использование оптимальных низкоэнергетических источников гамма-излучения, разработанных зондовых устройств, методик измерения и обработки результатов ис-

следований дало возможность оценивать содержание общего железа со среднеквадратической погрешностью не менее 2,1 % абс. Применение для опробования руд в естественном залегании, отбитой рудной массе ядерно-физических методов, использующих нейтронные источники, сдерживается сложностью обеспечения безопасности работы с ними [42]. Эти методы используются в стационарных установках при определении Fe^O на транспортерных лентах (Костомукшский, Нижне-Тагильский ГОКи).

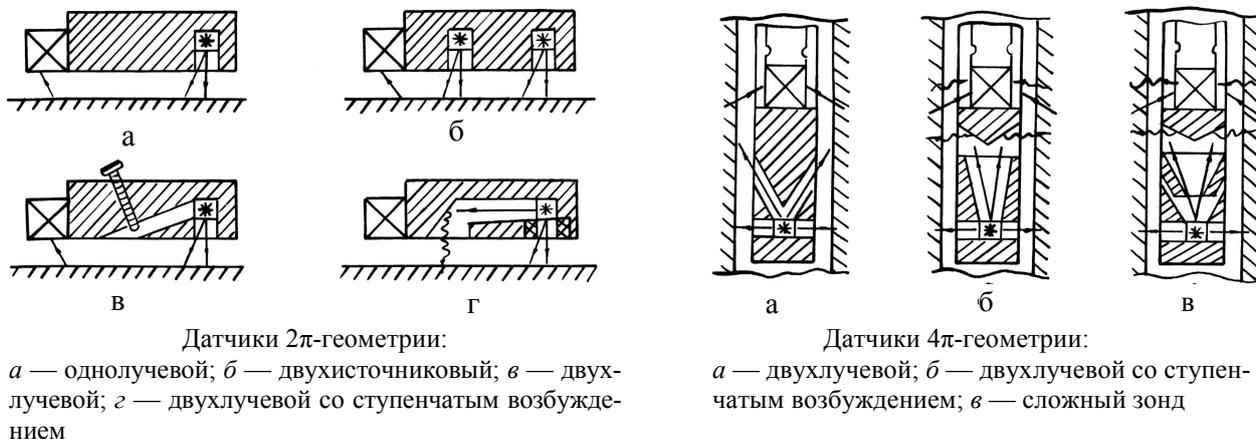


Рисунок 1. Конструкции зондовых устройств для ГГМ-С

Основное условие использования ГГМ-С для количественных определений содержания железа в руде — наличие однозначной связи между его содержанием и эффективным атомным номером. Метод основан на регистрации рассеянного рудой низкоэнергетического (50–300) кэВ гамма-излучения. В качестве источников используют изотопы: америций-241 ($E_j = 60$ кэВ, $T = 465$ дн.), кобальт-57 ($E_j = 122$ кэВ, $T = 270$ дн.) и селен-75 ($E_j = 121, 135, 265, 280, 401$ кэВ, $T = 127$ дн.). Для данного диапазона энергий основными эффектами взаимодействия гамма-излучения с веществом являются эффект Комптона и фотоэлектрическое поглощение.

Полный коэффициент ослабления гамма-излучения в веществе равен:

$$\mu = \mu_{\kappa} + \mu_{\phi}, \tag{5}$$

где μ_{κ}, μ_{ϕ} — линейные коэффициенты комптоновского рассеяния и ослабления первичного излучения за счет фотоэффекта [27]. Для горных пород и руд μ рассчитывают по формуле:

$$\mu = \sum_{i=1}^n C_i \mu_i, \tag{6}$$

где C_i — содержание в руде i -го элемента.

Для оценки величины взаимодействия гамма-излучения со сложной средой введено понятие эффективного атомного номера $Z_{\text{эф}}$ [27], который определяется как атомный номер некоторого условного элемента, линейный коэффициент ослабления которого равен коэффициенту для данной среды. Для энергии квантов менее 300 кэВ, но более энергии К-оболочки, эффективный атомный номер определяется по формуле:

$$Z_{\text{эф}} = \sqrt[3]{\sum_{i=1}^n C_i Z_i^3}. \tag{7}$$

Таким образом, при увеличении плотности железной руды и ее эффективного атомного номера растет сечение комптоновского рассеяния. График зависимости относительной к эталону (J_s) интенсивности рассеянного излучения (J/J_s) от содержания железа и плотности руд в буровзрывных скважинах Куржункульского месторождения приведен на рисунке 2.

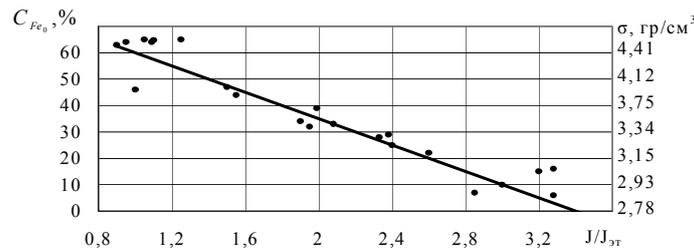


Рисунок 2. Зависимость относительной интенсивности рассеянного гамма-излучения от содержания общего железа и плотности руд

При проведении исследований использовался двухлучевой 2π-зонд длиной 14 см, имеющий отверстия: дальнее — 10 мм, ближнее — 2,45 мм, с наклоном коллимационного отверстия 60°, с источником Co⁵⁷, детектором NaJ (Тl), с площадью окна 35x30 мм.

Произведенные расчеты Z_{эф} по среднему химическому составу железных руд месторождений Казахстана (рис. 3) показывают, что существует корреляционная зависимость между Z_{эф} (Fe) и Z_{эф} (m), т.е. железную руду можно представить как бинарную смесь наполнителя (легких окислов, в основном SiO₂) и полезных компонентов — окислов железа. Из рисунка 3 видно, что руды месторождений, содержащих значительное количество CaO (Малый Куйбас, г. Дальняя, Кентобе), отличаются по Z_{эф} при содержании железа до 30 %, затем эти различия не существенны, что связывается с практически полным замещением окислами железа CaO. Графики Z_{эф} (Fe) для магнетитовых (Fe=72,36) и для гематитовых (Fe=70,70) совпадают при Fe>40 %. Графики 9, 10 отображают изменение Z_{эф} от содержания магнетита и гематита. Пунктирными линиями показаны зависимости Z_{эф} от объемной концентрации магнетита, которая рассчитана по формуле (7).

Основным критерием применения ГГК-С для опробования железных руд является погрешность анализа, определяемая выражением [25]:

$$\sigma^2 = \sigma_a^2 + \sigma_c^2 + \sigma_m^2, \tag{8}$$

где σ_a , σ_c , σ_m — аппаратная, статистическая и методическая погрешности.

Уменьшение σ_a достигается повышением стабильности режимов работы регистрирующей аппаратуры, а σ_c — путем увеличения числа зарегистрированных за одно измерение гамма-квантов.

Методическая погрешность оценивается из выражения:

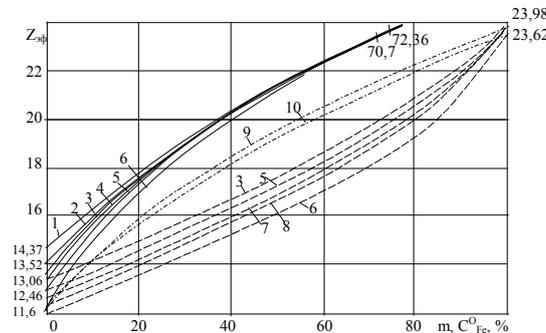
$$\sigma_m = \sqrt{\sum_i \left(\frac{S_i}{S_{Fe}} \right)^2 D_i}, \tag{9}$$

где S_{Fe} , S_i — чувствительность к содержанию железа и i -мешающему фактору; D_i — дисперсия i -го параметра.

Чувствительность метода вычисляется по формуле:

$$S = \frac{1}{N} \frac{dN}{dC} \cdot 100\%, \tag{10}$$

где $dN/N \cdot 100\%$ — относительное изменение интенсивности зарегистрированного гамма-излучения при изменении содержания железа в руде на dC .



1 — Малый Куйбас, г. Дальняя; 2 — Кентобинское; 3 — Сарбайское; 4 — Куржункульское; 5 — Соколовское; 6 — Лисаковское; 7 — Качарское; 8 — Южно-Ломоносовское месторождения; 9 — $Z_{эф} = f(Fe_3O_4)$, 10 — $Z_{эф} = f(Fe_2O_3)$

Рисунок 3. Зависимость эффективного атомного номера от содержания железа и объемной концентрации магнетита

Для уменьшения методической погрешности необходимо уменьшать чувствительность метода к мешающим факторам. Как показано в [25], чувствительность метода к железу зависит от отношений сечений рассеяния и ослабления полезного компонента к наполнителю и от содержания полезного компонента. С увеличением содержания чувствительность к железу уменьшается. Отношение сечений существенно зависит от энергии первичного γ -излучения. Проведенные нами исследования с различными источниками гамма-излучения на пробах железных руд показывают, что с уменьшением энергии чувствительность к железу возрастает в пределах изменения энергии (60–200) кэВ (рис. 4).

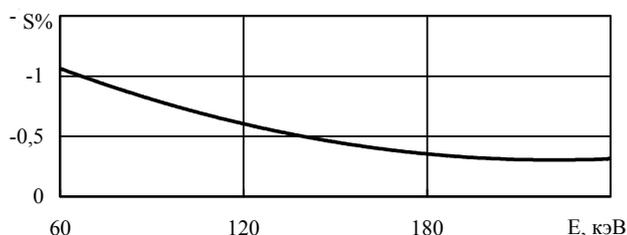


Рисунок 4. Зависимость чувствительности метода ГГК-С к содержанию железа от энергии гамма-излучения

Основными мешающими факторами при проведении опробования железных руд являются изменения: геометрии измерений, влажности, плотности, пористости, текстуры руды и т.д. Плотность железных руд, в основном, зависит от содержания в них железа. Повышение влажности руды увеличивает интенсивность регистрируемого излучения, что приводит к занижению определяемого содержания железа. Влияние диаметра скважины устраняется использованием прижимных устройств и инверсионных двухлучевых 2π -, 4π -зондов, разработанных нами [43–47].

Текстура руд, размеры зёрен минерала оказывают меньшее влияние на результаты ГГМ-С, чем перечисленные выше мешающие факторы.

Управление качеством руды на основе геофизического опробования является одним из важнейших горно-технологических процессов. Однако отсутствие научно-методических основ геофизического опробования руд месторождения или его участков, отсутствие системы управления качества руд на всех стадиях технологического процесса часто приводило к неоправданным потерям на горнодобывающих и перерабатывающих предприятиях.

Из перечисленных проблем следует, что для создания научно-методических основ геофизического опробования железорудных месторождений Казахстана требуется комплексный подход.

Заключение

Из обзора геофизических методов опробования, геологического строения, минерального и химического состава эксплуатируемых месторождений Казахстана обоснованы целесообразность и эффективность использования магнитных и селективного гамма-гамма методов по всему технологическому процессу от карьера до обогатительной фабрики.

Анализ состояния теории магнитных измерений в геологоразведке и их аппаратная реализация выявили следующие основные проблемы:

- практически отсутствуют решения нестационарных задач магниторазведки, что сдерживает внедрение методов временных вариаций магнитного поля и искусственного подмагничивания, применение сейсмамагнитного эффекта перспективных для обнаружения рудных тел, не выходящих на дневную поверхность, и оценку их качественных и количественных показателей;
- недостаточно развиты теоретические подходы к решению обратных задач магниторазведки;
- слабо изучены теоретические и экспериментальные вопросы конструирования новых датчиков ММВ, обладающих высокой чувствительностью и стабильностью работы.

Основными проблемами в селективном гамма-гамма-методе и его использовании при опробовании железорудных месторождений являются:

- отсутствие теории, позволяющей хотя бы качественно учесть влияние различных факторов (энергии первичного излучения, минерального и химического состава, влажности руд и т.д.) на результаты измерений;

– существенная зависимость результатов опробования от геометрии измерений, особенностей конструкции зондов, типа используемого источника гамма-излучения и т.д.

References

- 1 *Nazarbayev N.A.* Kazakhstan — 2030. — Almaty: Bilim, 1997. — 176 p.
- 2 *Ontoyev D.O.* Description of the magnetite ore deposits // Magnetite ores of Kustanay region. — M., 1958. — P. 147–164.
- 3 *Berkaliev B.* Ore Industry of Kazakhstan. — Alma-Ata, 1974. — 140 p.
- 4 Instructions for use classification of reserves to deposits of iron ores. (State Commission on Mineral Reserves of the Council of Ministers of the USSR). — M., 1984. — 40 p.
- 5 *Kobzar P.* Metasomatism in magnetite deposits Turgay's downfold. — Almaty: Kaz. IMS, 1966. — 154 p.
- 6 *Kozlowski E.A.* Geology of the USSR. Volume XX. Central Kazakhstan. Minerals. — M.: Nedra, 1989. — 541 p.
- 7 Gravity survey. Directory of Geophysics. — M.: Nedra, 1981. — 397 p.
- 8 *Prilepko A.I.* On the uniqueness of the determination of density and body shape in inverse problems of potential theory / USSR. — T. 193. — 1970. — № 2. — P. 288–291.
- 9 *Alpin L.M., Daev D.S., Karinsky A.D.* Field theory used in geophysics. — M.: Nedra, 1985. — 385 p.
- 10 *Cherednichenko V.G.* The inverse problem for the potential of layered media in the two // Differential equations. — 1978. — № 1. — P. 140–147.
- 11 *Novoselytsia V.* The theory of determining the change in density in a horizontal layer of gravity anomalies // Izv. USSR / Geophysical Ser. — 1966. — № 6. — P. 15–32.
- 12 *Dortman N.B.* Physical properties of rocks and minerals // Directory of Geophysics. — M.: Nedra, 1976. — 568 p.
- 13 *Kudryavtsev I.* Field theory and its applications in geophysics. — L.: Nedra, 1988. — 335 p.
- 14 *Borisenko J.N., Makhotin A., Portnov V.S.* The design of the probe method of apparent resistivity // Geophysical equipment. — Vol. 62. — L.: Nedra, 1977. — P. 36–39.
- 15 *Ponomarev V., Avdonina A.N.* Downhole magnetic survey // Guidelines in two parts. — Sverdlovsk: Uralgeologiya, 1984. — 186 p.
- 16 *Nikita V.E.* Magnetic induction and magnetic field strength — their importance in magnetic prospecting // Theory and Practice of the geological interpretation of gravity and magnetic anomalies. — Alma-Ata: PGO Kazgeofizika, 1984. — Vol. 3. — P. 3–6.
- 17 *Revyakin P.S., Brodova V.V., Revyakina E.A.* Precise magnetic prospecting. — M.: Nedra, 1986. — 238 p.
- 18 *Bulina L.V., Ryabkova M.S.* Integral method for estimating the average magnetization of bodies on the anomalies of the magnetic field / Labor of 1976. — T. 264. — P. 66–73.
- 19 *Ponomarev V.N., Bakhvalov A.N.* Method of measurement in wells and interpretation of results // Express Info / Regional exploration and well logging. — Vol. 13. — M.: ONTI VIEMS, 1975. — P. 25–56.
- 20 *Ponomarev V.N., Bakhvalov A.N.* Interpretation of the vector magnetic field of two-dimensional bodies // Announcement. — Vol. 68. — M.: ONTI VIEMS, 1965. — P. 7.
- 21 *Bakhvalov A.N.* Mathematical modeling of three-dimensional magnetic bodies with homogeneous and inhomogeneous magnetization // Applied Geophysics. — 1981. — № 101. — P. 164–173.
- 22 *Kalvar'skaya V.P., Filippycheva L.G. et al.* Guidance on the Application log to determine the magnetic susceptibility of the iron content of magnetite in the exploration and evaluation in the fields of ferruginous quartzites. — L.: Geophysics, 1977. — 108 p.
- 23 *Weinberg, A.K.* Physical properties of iron ores of different origins // Method, technique and results of geophysical exploration. — M.: Nedra, 1967. — P. 327–331.
- 24 *Zaporozhets V.* Borehole Nuclear Geophysics. — M.: Nedra, 1978. — 247 p.
- 25 *Yakubovich A.L., Zaitsev E.N., Przhivalgovsky S.M.* Nuclear Methods of analysis of mineral raw materials. — M.: Nedra, 1973. — 390 p.
- 26 *Meyer V.A., Vaganov P.A.* Fundamentals of Nuclear Geophysics. — L., 1985. — 408 p.
- 27 *Evdokimov E.D.* Gamma-gamma method in mine geology. — M.: Nedra, 1971. — 102 p.
- 28 *Wheat G.A., Ochkur A.P. et al.* Gamma-gamma method in mine geology. — McGraw, 1974. — 450 p.
- 29 *Ponomarev V.N., Avdonin A.N.* Guide downhole magnetic survey and magnetic logging. — Sverdlovsk, 1966. — 187 p.
- 30 *Filippycheva L., Savitsky A.P.* Calculation of the internal field induced by the bodies of finite dimensions // Methods of exploration geophysics. — Vol. 17. — L.: VIRG, 1973. — P. 76–82.
- 31 *Stadukhin V.D., Gourmets V.N. et al.* The method of artificial bias in the search of the magnetite deposits. Methodological recommendations. — Sverdlovsk: UNC AN SSSR, 1982. — 106 p.
- 32 *Shabanov N.* Theory and practice of techniques of artificial bias in the search for iron ore deposits. — Sverdlovsk: Ural Scientific Center of the USSR, 1982. — 18 p.
- 33 *Yanovsky B.M.* Terrestrial Magnetism. — L.: LSU, 1978. — 592 p.
- 34 *Ivanov N., Shapiro V.A.* Modeling seismomagnetic effect on Kurzshunkulskom deposit of magnetite // The method of magnetic measurement and interpretation in geophysics. — Sverdlovsk, 1970. — P. 17, 18.
- 35 *Kalvar'skaya V.P.* Comparative analysis of a single coil and dual coil systems in the magnetic susceptibility and conductivity // Applied Geophysics. — 1961. — Vol. 30. — P. 198–205.

- 36 Guidelines for the magnetic method of testing with the equipment RIMV-2, LA, NGOs Rudgeofizika. — 1985. — 103 p.
- 37 *Kudryavtsev Yu.* Induction methods for measuring the magnetic susceptibility of rocks and ores in natural conditions. — L.: Nedra, 1978. — 240 p.
- 38 *Bakhvalov A.N., Deaf I.I., Portnov V.S.* Consideration of the complex nature of the magnetic susceptibility measurement of single coil at its tip // Geophysical equipment. — Vol. 74. — L.: Nedra, 1981. — P. 27–32.
- 39 *Portnov V.S.* Assessment of the quality of magnetite ore in situ // Mining J. — M.: Nedra, 1986. — № 6. — P. 36–37.
- 40 Report number 75051064 KarPTI. Experimental and methodological work on industrial testing of methods of complex analysis on the total ore and magnetite iron. — Karaganda, 1977. — 240 p.
- 41 *Ivanov I.A., Studukhin V.D., Ulitina G.* Determination of iron in magnetite ore deposits by artificial bias // Problems of sampling methods for mineral resources prospecting and exploitation. — Sverdlovsk: GIS, 1969. — P. 63–68.
- 42 *Nifontova B.I., Avsaragova J.B.* The nuclear-geophysical methods for testing the mining and mineral processing. — L.: Nedra, 1972. — 150 p.
- 43 *Portnov V.S., Borisenko N.* Colonels V. A.S. Number 1229705. The USSR. Clamping device for well logging instruments. Publ. 08. 01. 86.
- 44 *Borisenko N., Portnov V.* The design of the downhole tool 2 π -two-beam probe // Geophysical equipment. — L.: Nedra, 1975. — Vol. 59. — P. 32–36.
- 45 *Portnov V.S., Borisenko J.N.* Two-beam 4 π -device for geophysical studies using gamma-ray. A.S. number 472 591. The USSR. Publ. 19. 11. 74.
- 46 *Borisenko N., Portnov V., Colonels Yu.* Dual-beam sensor with 4 π -step excitation // Geophysical equipment. — L.: Nedra, 1981. — Vol. 72. — P. 72–74.
- 47 *Borisenko N., Portnov V.* Peculiarities of the probe device for testing GGMS iron ore // Proc. Nauchn. Proceedings KazPTI / Procedures and results of geophysical studies. — Alma-Ata, 1984. — P. 41–43.

В.С.Портнов, А.К.Турсунбаева, Р.К.Камаров, А.Д.Маусымбаева

Қазақстанның темір кенді кен орындарының геофизикалық сынақтан өткізудің қазіргі мәселелері

Геофизикалық әдістер тәжірибелерін, геологиялық құрылысын, Қазақстанның кен орындарын пайдаға асыру кезінде минералды және химиялық құрамын қарап өткенде, байыту фабрикасынан бастап қарьерге дейін барлық технологиялық процесс бойынша магнитті және селективті гамма-гамма әдістердің тиімділігі мен мақсаттылығы негізделген.

V.S.Portnov, A.K.Tursunbayeva, R.K.Kamarov, A.D.Maussymbayeva

Modern problems of the geophysical tests of iron ores deposits of Kazakhstan

From the review of geophysical methods of research, a geological structure, mineral and a chemical compound of maintained deposits of Kazakhstan the expediency and efficiency of use magnetic and selective gamma scale of methods on all technological process from an open-cast mine to concentrating factory are proved.

В.М.Юров

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: exciton@list.ru)

Поверхностное натяжение и постоянная Толмена металлов

В работе для 55 элементов периодической системы рассчитаны поверхностное натяжение, критический радиус и постоянная Толмена. Для металлов с низкой температурой плавления величина поверхностного натяжения составила доли Дж/м², а для тугоплавких — единицы Дж/м². Критический радиус d охарактеризовал внутренние размерные эффекты и не превысил 10 нм для исследованных металлов. Отмечено, что постоянная Толмена сопоставляется с периодом двумерной кристаллической решетки поверхности металла и в два и более раз превышает период кристаллической решетки в объеме металла, что связано с уменьшением межатомного взаимодействия на поверхности.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, критический радиус, постоянная Толмена, температура плавления, внутренние размерные эффекты, металл, кристаллическая решетка

Введение

Из 118 химических элементов, открытых на сегодняшний день, 96 относятся к металлам. Несмотря на появление большого количества неметаллических материалов, их значение в технике и в жизни человека остается огромным. При работе различных машин и механизмов во многих случаях основную роль играет поверхность металла и физико-химические процессы на его поверхности.

Поверхностные явления имеют место в любой гетерогенной системе, состоящей из двух или нескольких фаз. По существу весь материальный мир гетерогенен. Как гомогенные можно рассматривать системы лишь в ограниченных объемах пространства. Поэтому роль поверхностных явлений в природных и технологических процессах чрезвычайно велика.

Постоянная Толмена δ является основным параметром в термодинамике размерных эффектов. Физически она означает расстояние от поверхности натяжения до эквимолекулярной поверхности [1]. В большинстве работ считается, что экспериментальное определение постоянной Толмена принципиально невозможно, поэтому основной упор делается на ее расчетах с использованием численного моделирования [2]. В [3] с использованием модели Дебая получено выражение для постоянной Толмена:

$$\delta = \frac{3h}{2}(\alpha - 1),$$

где h — высота атомного монослоя, α показывает, во сколько раз среднеквадратичное смещение атомов на поверхности отличается от такового в объеме.

Рассчитанная по этой формуле постоянная Толмена для золота оказалась равной 0,275 нм. В настоящей работе мы рассмотрим методы экспериментального определения постоянной Толмена.

Поверхностное натяжение твердых тел

Экспериментальное определение поверхностного натяжения твердых тел затруднено тем, что их молекулы (атомы) лишены возможности свободно перемещаться. Исключение составляет пластическое течение металлов при температурах, близких к точке плавления [4].

Недавно нами были предложены методы экспериментального определения поверхностного натяжения твердых диэлектриков и магнитных материалов, основанные на универсальной зависимости физического свойства твердого тела от его размеров [5–7]. В этой работе мы проводим сравнение нашего метода с методом «нулевой ползучести».

В методе «нулевой ползучести» (метод Таммана-Удина) образец (длинной нити, фольги) нагревают до достаточно высокой температуры, так что он начинает сокращаться по длине под действием поверхностных напряжений. К образцу прикладывается внешняя сила, поддерживающая неизменной форму образца. По величине этой силы определяют величину поверхностного натяжения. Экспериментальные данные для некоторых металлов взяты из [8] и приведены в таблице 1.

Экспериментальные данные по поверхностному натяжению некоторых металлов в твердой и жидкой фазах и их сравнение с нашим методом

Металл	Температура, °С	σ , Дж/м ² [9] (твердая фаза)	σ , Дж/м ² (наш метод)	σ , Дж/м ² (жидкая фаза)
Ag	930	1,14 ± 0,09	1,234	0,126
Al	180	1,14 ± 0,2	1,070	0,093
Au	1040	1,37 ± 0,15	1,312	0,132
Cu	900	1,75 ± 0,09	1,356	0,177
Pt	1310	2,3 ± 0,8		0,208
W	1750	2,9 ± 0,3	2,873	-
Zn	380	0,83	0,693	-

В [9, 10] и ряде других работ нами получена формула, которая описывает зависимость физического свойства твердого тела от его размера:

$$A(r) = A_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{r}\right), \quad (1)$$

здесь A_0 — физическое свойство массивного образца; $A(r)$ — физическое свойство малой частицы или тонкой пленки; d — критический радиус, или критическая толщина, пленки, начиная с которого проявляются размерные эффекты. Для критического радиуса нами получена формула:

$$d = \frac{2\sigma v}{RT}, \quad (2)$$

где σ — поверхностное натяжение массивного образца; v — молярный объем; R — газовая постоянная; T — температура.

В монографии японских и российских физиков [11] считается, что уменьшение температуры плавления малых частиц связано с тем, что атомы на поверхности имеют меньшее число соседей, чем в объеме, следовательно, менее крепко связаны и менее ограничены в своем тепловом движении. Там же отмечается, что обычно уменьшение температуры нанокристалла обратно пропорционально его размеру. Однако теории этого эффекта пока нет.

Если воспользоваться аналогией скалярных полей, то мы получаем для температуры плавления малых частиц уравнение, аналогичное (1):

$$T_{пл} = T_0 \left(1 - \frac{d}{r}\right), \quad (3)$$

где T_0 — температура плавления массивного образца.

Используя экспериментальные результаты из работы [11], можно по нашей формуле (3) определить поверхностное натяжение малых частиц золота.

При температуре $T = 1040$ °С величина поверхностного натяжения золота оказалась равной $\sigma = 1,312$ Дж/м². Эта величина незначительно отличается от величины поверхностного натяжения, полученной в методе «нулевой ползучести» (табл. 1). В [12] для нанокристаллов алюминия получена экспериментальная кривая, аналогичная кривой из [11]. Расчет величины поверхностного натяжения по нашей формуле (3) дал следующий результат: $\sigma = 1,070$ Дж/м².

Из формулы (2) получается линейная зависимость поверхностного натяжения от температуры:

$$\sigma = \alpha T. \quad (4)$$

Используя данные таблицы 1, нетрудно вычислить коэффициент α . Если учесть погрешность измерений (табл. 1), то значение коэффициента равно $\alpha \approx 10^{-3}$ Дж·м⁻²·К⁻¹ для всех металлов.

Таким образом, оценку поверхностного натяжения металлов можно сделать по их температуре плавления и коэффициенту α по формуле (4).

Из таблицы 1 следует, что в жидкой фазе металлов поверхностное натяжение уменьшается для всех металлов примерно в 10 раз.

Постоянная Толмена

Основы термодинамики криволинейных границ раздела были заложены еще Дж. Гиббсом [13]. Затем Р. Толмен и его последователи свели эту проблему к учету размерной зависимости поверхностного натяжения (см., например, [14]). В 1949 г. Р. Толмен вывел уравнение для поверхностного натяжения σ :

$$\sigma / \sigma_{\infty} = (1 + 2\delta / R_s)^{-1}, \quad (5)$$

здесь σ_{∞} — 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 δ , 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:

$$\sigma / \sigma_{\infty} = 1 - 2\delta / R. \quad (6)$$

Сравнение формул (6) и (1) приводит к результату: $\delta = d/2$. Таким образом, мы имеем возможность экспериментального определения постоянной Толмена по зависимости (1) и соотношению (2).

Щелочные металлы

Щелочные металлы — это элементы 1-й группы Периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева (по устаревшей классификации — элементы главной подгруппы I группы) — литий (Li), натрий (Na), калий (K), рубидий (Rb), цезий (Cs) и франций (Fr).

В таблице 2 представлены результаты расчета поверхностного натяжения σ и постоянной Толмена δ для щелочных металлов. Здесь $T_{пл}$ — температура плавления металла; $\sigma_{пл}$ — поверхностное натяжение при температуре, близкой к температуре плавления; σ_{300} — поверхностное натяжение при комнатной температуре; v — молярный объем.

Т а б л и ц а 2

Поверхностное натяжение и постоянная Толмена щелочных металлов

Металл	$T_{пл}$, К	$\sigma_{пл}$, Дж/м ²	σ_{300} , Дж/м ²	d , нм	v , см ³ /моль	δ , нм
Li	452	0,452	0,152	1,4	13,1	0,70
Na	371	0,371	0,071	2,1	23,7	1,05
K	337	0,337	0,037	3,7	45,5	1,84
Rb	312	0,312	0,012	4,2	56,2	2,10
Cs	302	0,302	0,002	5,2	71,1	2,60

Из таблицы 2 видно, что в ряду Li→Cs значения d и δ увеличиваются почти в 4 раза.

Щелочноземельные металлы

Щелочноземельные металлы, химические элементы главной подгруппы II группы Периодической системы, входящие в семейство кальция, — Ca, Sr, Ba, Ra (к щелочноземельным металлам относят также Be и Mg). Внешняя электронная оболочка атомов щелочноземельных металлов содержит 2s-электрона, ей предшествует оболочка из 2s- и бр-электронов. Щелочноземельные металлы проявляют в соединениях степень окисления +2. Химически щелочноземельные металлы активны, активность их возрастает от Ca к Ra.

В таблице 3 представлены результаты расчета поверхностного натяжения σ и постоянной Толмена δ для щелочноземельных металлов.

Т а б л и ц а 3

Поверхностное натяжение и постоянная Толмена щелочноземельных металлов

Металл	$T_{пл}$, К	$\sigma_{пл}$, Дж/м ²	σ_{300} , Дж/м ²	d , нм	v , см ³ /моль	δ , нм
Be	1558	1,558	1,258	1,8	4,84	0,90
Mg	923	0,923	0,623	3,1	14,0	1,55
Ca	1118	1,118	0,818	7,0	26,02	3,50
Sr	1030	1,030	0,730	8,3	33,7	4,15
Ba	983	0,983	0,683	8,9	37,62	4,45

Из таблицы 3 видно, что в ряду Be→Ba значения d и δ увеличиваются чуть больше, чем в 4 раза.

Подгруппа бора

Подгруппа бора — химические элементы 13-й группы Периодической таблицы химических элементов (по устаревшей классификации — элементы главной подгруппы III группы). В группу входят бор (B), алюминий (Al), галлий (Ga), индий (In) и таллий (Tl). Все элементы данной подгруппы, за исключением бора, металлы. В таблице 4 представлены результаты расчета поверхностного натяжения σ и постоянной Толмена δ для металлов подгруппы бора.

Т а б л и ц а 4

Поверхностное натяжение и постоянная Толмена металлов подгруппы бора

Металл	$T_{пл}, K$	$\sigma_{пл}, Дж/м^2$	$\sigma_{300}, Дж/м^2$	$d, нм$	$v, см^3/моль$	$\delta, нм$
Al	933	0,933	0,633	2,2	9,9	1,1
Ga	302,8	0,303	0,003	0,9	11,8	0,45
In	429	0,429	0,129	1,6	15,7	0,80
Tl	576	0,576	0,276	2,4	17,3	1,20

В случае металлов подгруппы бора значения d и δ увеличиваются в ряду Ga→Tl.

Подгруппа углерода

Подгруппа углерода — химические элементы 14-й группы Периодической таблицы химических элементов (по устаревшей классификации — элементы главной подгруппы IV группы). В таблице 5 представлены результаты расчета поверхностного натяжения σ и постоянной Толмена δ для металлов подгруппы углерода.

Т а б л и ц а 5

Поверхностное натяжение и постоянная Толмена металлов подгруппы углерода

Металл	$T_{пл}, K$	$\sigma_{пл}, Дж/м^2$	$\sigma_{300}, Дж/м^2$	$d, нм$	$v, см^3/моль$	$\delta, нм$
Si	1686	1,686	1,386	4,9	12,1	2,45
Ge	1231	1,231	0,931	4,0	13,6	2,00
Sn	505	0,505	0,205	2,0	16,3	1,00
Pb	600	0,600	0,300	2,6	18,2	1,30

Здесь кремний и германий являются полупроводниками и величины d и δ уменьшаются. Для олова и свинца изменение величин d и δ аналогично другим металлам.

Халькогены

Халькогены — химические элементы 16-й группы Периодической таблицы химических элементов (по устаревшей классификации — элементы главной подгруппы VI группы). В группу входят кислород (O), сера (S), селен (Se), теллур (Te), полоний (Po) и искусственно полученный унунгексий (Uuh). Мы остановимся на металлах — селене и теллуре.

В таблице 6 представлены результаты расчета поверхностного натяжения σ и постоянной Толмена δ для металлов халькогенов.

Т а б л и ц а 6

Поверхностное натяжение и постоянная Толмена металлов халькогенов

Металл	$T_{пл}, K$	$\sigma_{пл}, Дж/м^2$	$\sigma_{300}, Дж/м^2$	$d, нм$	$v, см^3/моль$	$\delta, нм$
Se	493	0,493	0,193	1,9	16,4	0,95
Te	725	0,725	0,425	3,5	20,4	1,75

Здесь различия в величинах d и δ — почти в 2 раза.

Подгруппа меди

Подгруппа меди — химические элементы 11-й группы Периодической таблицы химических элементов (по устаревшей классификации — элементы побочной подгруппы I группы). В группу входят переходные металлы медь (Cu), серебро (Ag) и золото (Au).

В таблице 7 представлены результаты расчета поверхностного натяжения σ и постоянной Толмена δ для металлов подгруппы меди.

Т а б л и ц а 7

Поверхностное натяжение и постоянная Толмена металлов подгруппы меди

Металл	$T_{пл}, K$	$\sigma_{пл}, Дж/м^2$	$\sigma_{300}, Дж/м^2$	$d, нм$	$\nu, см^3/моль$	$\delta, нм$
Cu	1356	1,356	1,056	2,3	7,12	1,15
Ag	1234	1,234	0,934	3,1	10,3	1,55
Au	1336	1,336	1,036	3,3	10,2	1,65

Здесь различия в величинах d и δ не столь значительны, хотя общая закономерность соблюдается.

Подгруппа цинка

Подгруппа цинка — химические элементы 12-й группы Периодической таблицы химических элементов (по устаревшей классификации — элементы побочной подгруппы II группы). В группу входят цинк (Zn), кадмий (Cd) и ртуть (Hg). В таблице 8 представлены результаты расчета поверхностного натяжения σ и постоянной Толмена δ для металлов подгруппы цинка.

Т а б л и ц а 8

Поверхностное натяжение и постоянная Толмена металлов подгруппы цинка

Металл	$T_{пл}, K$	$\sigma_{пл}, Дж/м^2$	$\sigma_{300}, Дж/м^2$	$d, нм$	$\nu, см^3/моль$	$\delta, нм$
Zn	693	0,693	0,399	1,5	9,2	0,75
Cd	594	0,594	0,294	1,9	13,0	0,95
Hg	234	0,234	0,07	0,83	14,8	0,41

Здесь закономерность в величинах d и δ нарушается для ртути, которая находится в жидком состоянии.

Подгруппа хрома

Подгруппа хрома — химические элементы 6-й группы Периодической таблицы химических элементов (по устаревшей классификации — элементы побочной подгруппы VI группы). В группу входят хром (Cr), молибден (Mo) и вольфрам (W). На внешнем энергетическом уровне у атомов хрома и молибдена находится один электрон, у вольфрама — два, поэтому характерным признаком данных элементов является металлический блеск, что и отличает эту побочную подгруппу от главной. Степень окисления в соединениях всех элементов подгруппы хрома равна +6, а также +5, +4, +3 и +2. По возрастанию порядкового номера элементов возрастает и температура плавления. Элементы подгруппы достаточно устойчивы к внешним факторам (воздух, вода). По физическим и химическим свойствам молибден и вольфрам сходны, но отличаются от хрома. В таблице 9 представлены результаты расчета поверхностного натяжения σ и постоянной Толмена δ для металлов подгруппы хрома.

Т а б л и ц а 9

Поверхностное натяжение и постоянная Толмена металлов подгруппы хрома

Металл	$T_{пл}, K$	$\sigma_{пл}, Дж/м^2$	$\sigma_{300}, Дж/м^2$	$d, нм$	$\nu, см^3/моль$	$\delta, нм$
Cr	2173	2,173	1,873	3,8	7,2	1,90
Mo	2873	2,873	2,573	6,5	9,4	3,25
W	3673	3,673	3,373	8,4	9,5	4,20

Здесь различия в величинах d и δ — почти в 2 раза.

Подгруппа марганца

Подгруппа марганца — химические элементы 7-й группы Периодической таблицы химических элементов (по устаревшей классификации — элементы побочной подгруппы VII группы). В группу входят переходные металлы марганец (Mn), технеций (Tc) и рений (Re). В таблице 10 представлены результаты расчета поверхностного натяжения σ и постоянной Толмена δ для металлов подгруппы марганца.

Т а б л и ц а 1 0

Поверхностное натяжение и постоянная Толмена металлов подгруппы марганца

Металл	$T_{пл}, K$	$\sigma_{пл}, Дж/м^2$	$\sigma_{300}, Дж/м^2$	$d, нм$	$\nu, см^3/моль$	$\delta, нм$
Mn	1517	1,517	1,217	2,8	7,6	1,40
Tc	2473	2,473	2,173	5,1	8,6	2,55
Re	3423	3,423	3,123	7,1	8,9	3,55

Закономерность в величинах d и δ аналогична предыдущим случаям.

Подгруппа железа

Подгруппа железа — химические элементы 8-й группы Периодической таблицы химических элементов (по устаревшей классификации — элементы побочной подгруппы VIII группы). В группу входят железо (Fe), рутений (Ru) и осмий (Os). В таблице 11 представлены результаты расчета поверхностного натяжения σ и постоянной Толмена δ для металлов подгруппы железа.

Т а б л и ц а 1 1

Поверхностное натяжение и постоянная Толмена металлов подгруппы железа

Металл	$T_{пл}, K$	$\sigma_{пл}, Дж/м^2$	$\sigma_{300}, Дж/м^2$	$d, нм$	$\nu, см^3/моль$	$\delta, нм$
Fe	1808	1,808	1,508	3,1	7,1	1,55
Co	1763	1,763	1,463	2,8	6,7	1,40
Ni	1726	1,726	1,426	2,7	6,6	1,35

Здесь наблюдается обратная закономерность в величинах d и δ .

Лантаноиды

Лантаноиды — семейство из 14 химических элементов III группы 6-го периода Периодической таблицы. Семейство состоит из церия, празеодима, неодима, прометия, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция. Лантан часто рассматривается вместе с этими элементами для удобства сравнения, хотя к лантаноидам он не относится. В таблице 12 представлены результаты расчета поверхностного натяжения σ и постоянной Толмена δ для лантаноидов.

Т а б л и ц а 1 2

Поверхностное натяжение и постоянная Толмена лантаноидов

Металл	$T_{пл}, K$	$\sigma_{пл}, Дж/м^2$	$\sigma_{300}, Дж/м^2$	$d, нм$	$\nu, см^3/моль$	$\delta, нм$
Ce	1077	1,077	0,777	5,4	20,70	2,70
Pr	1208	1,208	0,908	6,0	20,82	3,00
Nd	1298	1,298	0,998	6,4	20,58	3,20
Sm	1325	1,325	1,025	6,3	19,95	3,15
Eu	1175	1,175	0,875	8,3	29,42	4,15
Gd	1585	1,585	1,285	7,6	19,98	3,80
Tb	1631	1,631	1,331	7,5	19,21	3,25
Dy	1680	1,680	1,380	7,6	19,04	3,80
Ho	1734	1,734	1,434	7,8	18,74	3,90
Er	1770	1,770	1,470	7,8	18,47	3,90
Tm	1818	1,818	1,518	7,4	17,01	3,70
Yb	1097	1,097	0,797	6,5	24,80	3,25
Lu	1925	1,925	1,625	8,2	17,78	4,10

В случае лантаноидов монотонного увеличения параметров d и δ не наблюдается. Эти значения примерно равны для Pr→Sm, Gd→Tm, Eu и Lu. Несколько отличные значения имеет Ce. В диапазон значений параметров d и δ для лантаноидов попадают W (табл. 9) и Re (табл. 10).

Актиноиды

Актиноиды — семейство, состоящее из 14 радиоактивных химических элементов III группы 7-го периода Периодической системы с атомными номерами 90–103. Данная группа состоит из тория, протактиния, урана, нептуния, плутония, америция, кюрия, берклия, калифорния, эйнштейния, фермия, менделевия, нобелия и лоуренсия. Актиний часто для удобства сравнения рассматривается вместе с этими элементами, однако к актиноидам он не относится.

С физической точки зрения актиноиды — типичные металлы. Все они мягкие, имеют серебристый цвет, достаточно высокую плотность и пластичность. Некоторые из этих металлов можно разрезать ножом. Торий по твёрдости подобен мягкой стали. Из нагретого чистого тория можно раскатывать листы, вытягивать проволоку. Торий почти вдвое легче урана и плутония, но твёрже их обоих. Все актиноиды в той или иной степени радиоактивны. Из них только торий и уран встречаются в природе в заметных количествах. В таблице 13 представлены результаты расчета поверхностного натяжения σ и постоянной Толмена δ для некоторых актиноидов.

Т а б л и ц а 13

Поверхностное натяжение и постоянная Толмена актиноидов

Металл	$T_{пл}, K$	$\sigma_{пл}, Дж/м^2$	$\sigma_{300}, Дж/м^2$	$d, нм$	$\nu, см^3/моль$	$\delta, нм$
Ac	1323	1,323	1,023	7,1	22,5	3,55
Th	2023	2,023	1,723	9,6	19,7	4,80
U	1405	1,405	1,105	4,2	12,5	2,10
Np	913	0,913	0,613	2,6	11,7	1,30
Pu	910	0,910	0,610	2,7	12,3	1,35
Am	1273	1,273	0,973	6,4	20,8	3,20
Bk	1298	1,298	0,998	5,2	16,7	2,60

Как и в случае лантаноидов монотонного изменения параметров d и δ не наблюдается, хотя их значения близки к группе лантаноидов.

Наночастицы металлов и размерные эффекты

В приведенных выше таблицах 1–13 величина поверхностного натяжения σ относится к массивному образцу. Чтобы вычислить σ для произвольного значения r , нужно воспользоваться формулой, аналогичной (1):

$$\sigma(r) = \sigma_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{r}\right), \quad (7)$$

где σ_0 — величина поверхностного натяжения массивного образца.

Соответствующие расчеты для некоторых металлов приведены в таблице 14.

Т а б л и ц а 14

Поверхностное натяжение наночастиц некоторых металлов

Металл	T, K	$\sigma(r), r=2 \text{ nm}, Дж/м^2$	$\sigma(r), r=10 \text{ nm}, Дж/м^2$
Серебро	300	0,57	1,13
Золото	300	0,69	1,36
Медь	300	0,88	1,73

Из таблицы 14 следует, что при размерах частицы более 10 нм величина $\sigma(r)$ совпадает с величиной σ_0 .

В приведенных выше таблицах 1–13 величина критического радиуса d не превышает 10 нм. Согласно принятой на сегодняшний день классификации частиц по размерам, частицы с размерами от 1 до 10 нм принято считать наночастицами [15].

Однако более фундаментальной величиной является число атомов в частице, а не ее радиус. Классификация частиц по числу имеющихся в них атомов приведена в [16] и отражена в таблице 15.

Т а б л и ц а 1 5

Классификация частиц по числу атомов в них [16]

Область I	Область II	Область III	Область IV
молекулярные кластеры	кластеры твердого тела	микросталлы	частицы компактного вещества
$N \leq 10$	$10^2 \leq N \leq 10^3$	$10^3 \leq N \leq 10^4$	$N > 10^5$
Поверхность и объем неразличимы	Соотношение поверхность/объем = 1	Соотношение поверхность/объем < 1	Соотношение поверхность/объем $\ll 1$

В более поздней работе [17] предложена несколько другая классификация (табл. 16).

Т а б л и ц а 1 6

Классификация частиц по числу атомов в них [17]

Химия	Наночастицы					Физика твердого тела
Атом	$N=10$	$N=10^2$	$N=10^3$	$N=10^4$	$N=10^6$	Компактное вещество

Число атомов в частице с критическим радиусом d можно оценить, разделив объем этой частицы на объем атома, зная его атомный радиус. В таблице 17 такая оценка сделана нами для частиц щелочных металлов. Для других металлов получается такой же порядок величины.

Т а б л и ц а 1 7

Число атомов в частице щелочного металла критического радиуса d

Металл	Число атомов N	Металл	Число атомов N
Литий	729	Рубидий	4913
Натрий	1331	Цезий	8000
Калий	4096		

Из таблицы 17 следует, что частицы с критическим радиусом d относятся к наночастицам по размеру ($d < 10$ нм) и по числу частиц (согласно классификации таблицы 16).

Наночастицы и кластеры металлов — важное состояние конденсированного вещества. Эти системы имеют много особенностей и новых физических и химических свойств. Наночастицы можно рассматривать как промежуточное состояние между атомами, с одной стороны, и твердым состоянием — с другой. Существенной особенностью наночастиц является зависимость их свойств от размера частиц — размерные эффекты.

Принято различать два типа размерных эффектов: собственный, или внутренний, и внешний. Внутренний связан со специфическими изменениями в объемных и поверхностных свойствах как индивидуальных частиц, так и получаемых в результате самоорганизации их ансамблей. Внешний эффект связан с размерно зависимым откликом частицы или ансамбля на внешнее поле или действие сил, независимых от внутреннего эффекта. Например, магнитная восприимчивость ферромагнетика при наложении внешнего магнитного поля зависит от его размера и убывает по закону (1) [18].

Однако критический радиус d для внешнего размерного эффекта значительно больше, чем для внутреннего. Это означает, что внешние эффекты могут наблюдаться и для компактного твердого вещества [19].

Постоянная Толмена

Как было отмечено выше, постоянная Толмена должна быть сравнима с эффективным молекулярным диаметром a . Для поверхности металла это означает, что постоянная Толмена должна быть сопоставима с периодом двумерной кристаллической решетки поверхности металла. Нам не известны работы по экспериментальному определению упомянутого параметра. Известно лишь [11], что на поверхности твердого тела межатомное взаимодействие уменьшается из-за нескомпенсированности

связей, что должно приводить к увеличению периода двумерной кристаллической решетки поверхности металла. В таблице 18 для щелочных металлов приведены значения постоянной кристаллической решетки объемного кристалла a и отношение δ/a , характеризующее изменение межатомных расстояний на поверхности металла.

Т а б л и ц а 1 8

Параметры a и a/δ для щелочных металлов

Металл	a , нм	δ/a , нм	Металл	a , нм	δ/a , нм
Литий	0,35	2,0	Рубидий	0,57	3,7
Натрий	0,43	2,4	Цезий	0,61	4,2
Калий	0,53	3,5			

Из таблицы 18 видно, что в ряду Li→Cs межатомное расстояние на поверхности металла увеличивается от 2 до 4 раз по сравнению с объемом кристалла. Это приводит к тому, что поверхность нужно рассматривать, по выражению Дж. Гиббса, как самостоятельную фазу со своими структурными и термодинамическими параметрами.

З а к л ю ч е н и е

Суммируя результаты проведенных исследований, можно сделать следующие основные выводы:

- для 55 элементов Периодической системы рассчитаны поверхностное натяжение, критический радиус и постоянная Толмена;
- для металлов с низкой температурой плавления величина поверхностного натяжения составляет доли Дж/м², а для тугоплавких — единицы Дж/м²;
- критический радиус d характеризует внутренние размерные эффекты и не превышает 10 нм для исследованных металлов;
- постоянная Толмена сопоставляется с периодом двумерной кристаллической решетки поверхности металла и в два и более раз превышает период кристаллической решетки в объеме металла, что связывается с уменьшением межатомного взаимодействия на поверхности.

References

- 1 *Almjasheva O.V., Hussars V.V., Lebedev O.V.* Poverhnostnye of the phenomenon: The manual. — SPb.: Publishing house SpbGeTu «LETI», 2004. — 28 p.
- 2 *Slobnjakov N.J., Samsonov V.M. et al.* About a superficial tension of nanocrystals the various nature // The Condensed environments and interphase borders. — 2007. — Vol. 9. — № 3. — P. 250–255.
- 3 *Rehviashvili S.S., Kishtikova E.V., Karmokova R. Ju. et al.* To calculation of constant of Tolmen // Letters in JTF. — 2007. — Vol. 33. — № 2. — P. 1–7.
- 4 *Hohstein A.J.* A superficial a tension of firm bodies and adsorption. — M.: Nauka, 1976. — 256 p.
- 5 *Jurov V.M. et al.* The way of measurement of a superficial tension of firm bodies. Patent № 57691. — Astana, 2009.
- 6 *Jurov V.M. et al.* The way of measurement of a superficial tension and density of superficial conditions of isolators. Patent № 58155. — Astana, 2009.
- 7 *Jurov V.M. et al.* The way of measurement of a superficial tension of magnetic materials. Patent № 58158. — Astana, 2009.
- 8 *Roldugin V.I.* Surface physical chemistry. — Dolgoprudno: the Publishing House «Intelligence», 2008. — 568 p.
- 9 *Jurov V.M.* Superficial tension of solid states // Vestnik KarSU. Ser. Physics, 2007. — № 1 (45). — P. 23–29.
- 10 *Jurov V.M.* Superficial tension of pure metals // Eurasian Physical Technical J. — 2011. — Vol. 8. — № 1 (15). — P. 10–14.
- 11 *Oura K., Lifshits V.G. et al.* Introduction in surface physics. — M.: Nauka, 2006. — 490 p.
- 12 *Kotlyar V.G., Zotov A.V. et al.* // Phys. Rev. B. — 2002. — Vol. 66. — № 16. — P. 165–169.
- 13 *Hibbs J.V.* Termodinamicheskie works. — M. – L.: GITTL, 1950. — 303 p.
- 14 *Tolman R.C.* The effect of droplet size on surface tension // J.Chem. Phys. — 1949. — Vol. 17. — № 2. — P. 333–337.
- 15 *Sergev G.B.* Nanochemistry. — M.: KDU, 2007. — 336 p.
- 16 *Kreibig U.* System of small metal particles: Opticfl properties and their structure dependences // Z.Pys. D.Atoms., Molecules and clusters. — 1986. — Vol. 3. — P. 239–249.
- 17 *Takeo N.* Disperse Systems. — Wiley-VCH, 1999.
- 18 *Jurov V.M.* Magnitnaja a susceptability of small particles of ferromagnetic // Modern problems of science and education. — 2009. — № 4. — P.152–156.

В.М.Юров

Металдардың беттік керілуі толмен тұрақтысы

Мақалада периодтық жүйенің 55 элементі үшін беттік керілудің, сындық радиустың және Толмен тұрақтысының мәндері келтірілген. Балку температурасы төмен металдар үшін беттік керілудің мәні Дж/м² ондық бөлігін құрайды, ал қиын балкитын металдар үшін Дж/м² бірлік мәндеріне сай. Сындық радиус ішкі өлшемдік эффектілерді сипаттайды және зерттелген металдар үшін 10 нм аспайды. Толмен тұрақтысы металл бетінің екі өлшемді кристалдық торының периодымен сай келеді және металл көлемінің кристалдық торының периодынан екі немесе одан да көп артық, ол металл бетінде атомаралық әсерлесудің азаюымен байланыстырылады.

V.M.Jurov

The superficial tension and Tolmen's constant of metals

In work for 55 elements of periodic system the superficial tension, critical radius and Tolmen's constant are calculated. For metals with low temperature of fusion the size of a superficial tension makes shares of the j/m^2 , and for refractory — units of the j/m^2 . The critical radius «d» characterizes the internal dimensional effects and does not exceed 10 nanometers for the investigated metals. Tolmen's constant is compared with the period of a two-dimensional crystal lattice of a surface of metal and in two and more times exceeds the period of a crystal lattice in metal volume that contacts reduction of internuclear interaction by surfaces.

ФИЗИКАНЫҢ ӘДІСТЕМЕСІ МЕТОДИКА ФИЗИКИ

UDC 378.147:53 = 20

B.A.Zhetpisbayeva¹, Zh.G.Shaikhyzada¹, T.Sh.Salikbayeva²

¹*Y.A.Buketov Karaganda State University;*

²*Pavlodar State Teacher Training Institute*

Some aspect of teaching Physics in English within the framework of multilingual education

The article considers a new paradigm of Kazakhstan's education system - multilingual education. This education paradigm carries out not only the teaching of languages (Kazakh, Russian and English languages) but also the teaching of disciplines of natural sciences in the languages mentioned above. Basing on the example of physics the article presents some principles and approaches of teaching natural science disciplines in a foreign language which help a teacher to make up a correct procedure of a lesson and organize students' activity for the purpose of effective mastering both physics material and language skills. The article authors also defined the objectives which require further solution for the complete realization of multilingual education principles. These objectives include training and retraining of teaching staff, the enhancement of legal and regulative instructions of multilingual education and the provision of didactic means for educational establishments of various levels.

Key words: multilingual education, science direction, teaching staff, textbooks, software, language skills.

The modern education system of Kazakhstan has undergone significant changes connected with the country's economic and political development and language situation which required specialists of new formation who are able to speak Kazakh, Russian and foreign languages. Therefore, the goal of the country's education system set by the President of the Republic of Kazakhstan is, on the one hand, the preservation of the best national traditions in education, on the other hand, the provision of the population with qualitative education corresponding to the international standards.

Having chosen the course of the integration in the world educational sphere in accordance with the principles of the Bologna Declaration, Kazakhstan's education system is being modernized from the two aspects: the improving of education in all study fields in order to meet the requirements of the international education standards and the improving of language education based on the idea of the cultural project «The unity of three languages» (Kazakh, Russian, English languages) which was put forward by the President of Kazakhstan Republic N.A.Nazarbaev in 2004. The latter has resulted in many scientific researches in the field of language teaching and learning including the Concept of Multilingual Education Development aimed at developing students' linguistic competency of three languages (Kazakh, Russian, and English).

Presently multilingual education is regarded as an effective way for teaching young people and preparing them for life in the interconnected and globalized world. It is obvious that the creation of equal conditions for studying of the three mentioned languages within the framework of multilingual education does not mean equal sphere of their functioning, their equal functional work, and, at last, their equal status. This fact is explained by the unified political, ideological, cultural platform grounded in the cultural project «The unity of three languages» which is as follows: the studying of the Kazakh language as a state language, Russian as a language of international communication and English as a language of successful integration into the global economy.

The perfection of the legal base of multilingual education first assumes the reconsideration of the modern language education content whose designing should be conceptually grounded and its realization should be regulated by state standards, standard curriculums, scientifically grounded instructions and recommendations. It appears to be possible in conditions of the activation of scientific workings-out in the sphere of multilingual education that means carrying out of pedagogical, sociolinguistic, lingual and didactical researches for the purpose of the scientific analysis of language situation, the studying and the generalization of positive domestic and foreign experience of multilingual teaching and multilingual individual formation.

Undoubtedly, that the successful realization of multilingual education and multilingual individual formation is only possible with the involvement of all stages of the country's education system and successive teaching of languages to children at schools, universities and finally at the post-graduate courses. Though all stages are interrelated and cannot be omitted, each of them has its own goal to achieve. If to speak about language education at school, it is more oriented at the formation of basic language skills and competences which are to be developed further in universities but here one should never forget that multilingual education assumes both teaching of a language (Kazakh, Russian, English) itself and teaching of natural sciences and humanities in a language (in Kazakh, Russian or English).

Using a foreign language as a medium of teaching other subjects (disciplines) is a controversial issue which engendered vivid disputes. When this subject is a science like Mathematics or Physics, people tend to think that the foreign language could become a serious handicap. Yet, in this article we will try to show that English as a medium of teaching could be a high impetus and exciting motivator for learning Physics, if the instructional approach is adequate to the specific context. Far from considering exhaustive, there are some strategies which can increase the interest of students for studying Physics in bilingual or multilingual classes as well as enhance the degree of understanding physics concepts as we don't believe that using the medium, English language is the barrier but the way we use the medium itself.

Moreover, it is clear that teaching Physics in a foreign language (English) requires a specific pedagogy which supports learners in developing both subject-matter knowledge and the language skills which are the vehicle for acquiring that knowledge. A solution for solving this problem comes from CLIL concept, that is Content and Language Integrated Learning, and refers to any dual-focused educational context in which a second language, thus not usually the first language of the learners involved, is used as a medium in the teaching and learning of non-language content [1]. Shortly, the basis of CLIL is that content subjects are taught and learnt in a language which is not a mother tongue of learners. This relatively new approach represents a concrete opportunity for students to improve their proficiency in a foreign language without weakening the content subject. There is no doubt that learning a language and learning through a language are concurrent processes, but implementing CLIL requires a rethink of the traditional concepts of the language classroom and the language teacher. Even if the content subject is the primary focus in the CLIL classroom, it is obvious that a high proficiency in English is demanded from the teacher. Therefore, the collaboration between Physics and English teachers is very useful.

Teaching Physics in English as a foreign language involves some new things. The main one is that students are learning not only the subject-matter knowledge and skills, but also the specific language which is the vehicle for that subject. Thus, the efforts both from the part of teacher and students are higher.

To begin with, the teacher has to take into the consideration the fact how well course goals coincide with students' personal learning goals, interests and background knowledge. In case when the teacher chooses the course goals at an appropriate level with students' personal learning goals, capitalizes students' background and makes use of their interests, he takes a crucial key for successful education as the teacher is provided with good information about students what makes his job easier and directs him toward the most adequate ways of introducing teaching material.

In this regard, the teacher must implement various activities within the lessons. To be efficient, the questions, exercises and experiments should be gradated in terms of the six levels of Bloom's taxonomy: knowledge, comprehension, application, analysis, synthesis and evaluation. These activities may be used for «leading» purposes activities as well for assessment.

Physics is very rich in specialized words which have multiple meanings. Usually it is well to begin from the everyday meaning which is more likely to be known and to extrapolate it in Physics' field. To identify the key words is a very important task. In addition, word roots are very helpful to develop an understanding of the scientific meaning of the word. Initially, it can be given by teacher and then students can be guided to do it by themselves and to discover the common and scientific meanings of different words with the help of the dictionary. To teach them vocabulary along with the scientific content is the best way of acquisition sci-

entific language but a good command of target language is also compulsory in order to have an accurate understanding of concepts

In our opinion, teaching Physics through the medium of English should not drive students away from the content of subject. Thus, the accent in such approach must be on Physics. However, there is a close interaction between the two fields (Physics and foreign language). Learning Physics includes learning the language of Physics. Thus, the teacher is responsible both for progresses in Physics and English fields and his aim is «using English to learn and learning to use English» [2].

As it is understood from what has been told above, the learning of a foreign language in universities for non-lingual specialists is not a main goal of education process but a tool of receiving information which is mostly available through the studying of other countries' experience in various science fields, new discoveries, technologies and other information of the world database which is not possible without the knowledge of world languages such as English. That is why the knowledge of English and translation theory and practice are to become elements of educating a specialist of Physics in higher educational institutions.

One of the advantages of teaching Physics through the English language is that teachers can borrow from the strategies specific for teaching foreign languages and effectively implement them at the classes of Physics, for example, the use of shorts excerpts from belles-lettres, newspaper articles, paintings, songs or movies (feature and documentary).

There can be a huge number of other examples in which we can create a bridge from language teaching methods towards Physics. Examining the role that Physics plays in literature, painting, and music can engender a positive emotional involvement of students in the class. Some quotes could also be start points for a concept. For instance, the well-known quote of Einstein: «Gravity is not responsible for people falling in love» can be a great clue for gravitational interaction and arouse students' interest in the topic. Each introductory presentation should be followed by discussions related to its content. The teacher should also notice the ways that students perceive it and guide them toward the correct meaning. Since the successful learning demands an active engagement of the students it is recommended that the introduction in each lesson to be based in a certain measure on students' previous knowledge. In some situation it can come from students with helping questions.

Far from being a burden, the tasks and homework could become exciting if they are diversified and related to students' interests and hobbies. Taking into account the profile of the class as well as students' abilities the teacher has to alternate the tasks in order to arouse students' curiosity and enthusiasm.

An important thing is to acknowledge efforts made with sufficient feedback to make students feel that it was worthwhile in reaching their goals. Positive feedback in class is rewarding and increase motivation. In addition, teacher should help the students to appreciate the satisfaction of having mastered material. It entails that students focus on learning as a goal rather than on grades.

Another aspects related to feedback is its frequency and the variety of forms. Frequent and diverse feedbacks renewed the students' enthusiasm. Allowing students to present their works, for instance, increases the motivation, because it permits them to shape the lesson in their own style and also to achieve their goals. Cooperative learning should also be considered in assigning the tasks. Working in teams provides more opportunities for all students. At the same time, collaboration develops students' social and interpersonal skills.

The effectiveness of teaching Physics through a foreign language is revealed by the multiple advantages entailed by it:

- building intercultural knowledge and understanding;
- developing intercultural skills;
- introducing the wider cultural context;
- preparing for internationalization, specifically EU integration;
- enhancing school and university profiles;
- improving overall and specific language competence;
- developing communication skills;
- deepening awareness of both mother tongue and target language;
- prepare for future studies and / or working life;
- developing multilingual interests and attitudes;
- complementing individual learning strategies;
- diversifying methods and forms of classroom teaching and learning;
- increasing learner motivation [3].

So, students studying Physics in English must be both fluent in every-day spoken English and English for special purposes including specific language vocabulary such as scientific concepts, technical vocabulary and terminology in order to understand texts in English and extract necessary information from literature sources. The basis of English knowledge is provided by subject of the English language at schools where the first stage of training future specialists in physics begins but, in regards to the university courses of the English language, it can be presented as a multi-level structure of the basic course of the English language (covering levels from A2 to B2) and the course of the English for special purposes, i.e. English for students of physics. As the process of learning English in universities embraces bachelor and master degree levels, they can be divided into three stages, and students are to master a certain set of competences and knowledge after completing each of them. The characteristics of each stage are as follows:

1. The first stage covering I-IV terms presupposes the mastering of the English at the B1 — B 2 level and physics terminology in English at the elementary level. This knowledge is necessary for further students' study and the creation of the basis of future professional activity of a physics teacher. During this period, students learn English as a compulsory subject according to the state compulsory education program and as an elective course provided by a university. A worked-out syllabus for the English language discipline must include a relevant discipline program, text-books, multilingual dictionaries, study guides, multimedia-based and electronic resources, and etc.

2. After completing the second stage (V–VII terms), students must possess the knowledge and skills of English and the methods of teaching physics in English allowing them to conduct their professional activity as a physics teacher in the foreign language. At this stage students must be able to comprehend and analyze the world experience in major and related field of physics science through studying resources in English and freely communicate in the foreign language in professional situations.

3. Having completed the third stage, the period of studying at the master degree course (IX-XII terms), students possess all knowledge necessary for the qualified and creative activity in situations of business partnership, mutual scientific and teaching work in English. Thus, a master degree graduate must be able:

- to determine a theme of his or her research, applied methods and be able to present research results at a scientific conference or in the form of a scientific article in the English language;
- to correspond in English with departments and organization on the question of researches, experiments and article publications;
- to teach the most difficult branches of physics in English during the realization of multilingual education in a higher educational institution.

It is necessary to pay attention that the successful realization of multilingual education is possible only in case of students' successful mastering of the necessary knowledge of a foreign language and a certain subject at all level of education system (primary school, secondary school, bachelor and master degree courses in a university), i.e. the knowledge without which the further students' training at the successive education level in accordance with the principles of multilingual education is not seen as reasonable.

This problem arouses the question of the need in qualified school and university teachers of subjects of natural sciences and humanities who are able to teach the subject in English and have to meet the following requirements of the language knowledge:

1. To possess the speaking skills including the skills of scientific speech and style typical for a subject.
2. To possess excellent reading skills, especially skills of reading specific literature on a subject while being ready to discuss freely text information, extract necessary information and make a summary in the form of a report or a review.
3. To possess the knowledge of specific vocabulary on a subject (terminology, scientific concepts and etc.).
4. To be able to make speeches, presentations, reports in English and possess the skills of public speech.
5. To participate in discussions connected with the questions of a subject, to be able to ask questions and answer, freely percept the English speech aurally.
6. To possess writing skills necessary for making presentations, publications, theses and corresponding in English with specialists from other countries.
7. To master the methods of teaching a subject in English, to study the world experience of teaching a subject in a foreign language in other countries of the world.

The system of listed criteria can serve as the formation indicators of multilingual individual of a teacher of physics who can teach at schools and universities and even achieve the level of the English language knowledge which allows conducting professional activity in a foreign environment. It is clear that the for-

mation of a specialist — a versatile and educated individual possessing a fundamental training in physics — has to be started from the level of secondary schools but the realization of this stage can be possible in case of having a necessary number of school teachers of physics speaking three languages for whom a foreign language is a tool allowing them to expand the sphere and scale of their professional activity and self-education.

Due to the character of multilingual education caused by a modern language situation its organization and introduction demand not only target training of specialists but also activation of other forms of vocational training: retraining, professional skill advancement, and also self-education.

The vocational training of teachers is basic and the most effective but deferred in time. And if the purpose of such training is the formation of future teachers' readiness to the realization of multilingual education, it should include knowledge of languages (in our case knowledge of the three languages: Kazakh, Russian, English) whose level will provide a future teacher with intercultural communication skill, special knowledge in the area of contrastive and ethnic linguistics, ethnic pedagogics and ethnic psychology, linguodidactics and ethnolinguodidactics, theories and techniques of translation as well as teach him to be a subject of cultural dialogue [4].

Within the frameworks of existing state academic standards the realization of the set above objectives assumes the introduction of a number of elective courses in English, that is, the component of disciplines offered by a university must include enough number of courses taught in English. Course objectives include the formation, development and enhancement of communicative and professional competences, i.e. the mastering of the English language system with the purpose of improvement of the training and retraining system of teaching staff for the realization of multilingual education. These tasks are solved altogether by chairs of foreign languages and chairs dealing with the training of specialists in the fields of natural sciences and humanities. A curriculum has to be thought thoroughly in such a way so that the conducting of a discipline in English does not influence the quality of specialist training, in our case specialists in physics, and the introduction of the physics terminology in Kazakh and Russian should precede the introduction of this terminology in English.

So, we considered scientific and methodical basis of multilingual education from positions of training teachers who are capable to carry out their professional work in a complex covering sociological, cultural, historical, psychological, ethnological, linguistic, didactic and other aspects of teaching and learning languages.

The given basis of multilingual education will be extremely insufficient without being provided with didactic means presented in the form of syllabus which contain curriculums, textbooks, trilingual terminological dictionaries, other dictionaries, and also multimedia resources.

The working out of syllabi in English for the disciplines of a natural science cycle can be done on the basis of the analysis of syllabi on the same disciplines (mathematics, chemistry, physics) used in the countries of Europe of the USA as these disciplines make a non-national component of education content since there is no German physics (chemistry, mathematicians, etc.) which would differ from French one and etc. what cannot be said about language disciplines or disciplines of a social and humanitarian cycle: they are always ethnic; therefore, they make a national component of education content. Hence, the problem of creating didactic means can be solved by searching and working out mechanisms of creative reconsideration of foreign experience and adaptation of foreign syllabi in English to conditions of Kazakhstan (for all education levels and for all types of the education organizations).

Adaptation mechanisms should be elaborated with taking into account the requirements of the conformity to the state education standards of Kazakhstan Republic, selection of a teaching material, editorial execution of educational texts, etc. Here one should always mind an especially important thing, that is, the principle of the critical and creative borrowing excluding blind copying of other experience. In order to achieve this purpose we should carefully analyze the concrete socio-cultural situation in which these or those didactic items of syllabi arose: a character of the social and state order, a paradigmatic basis of educational system, a conceptual orientation of its didactic basis, lexical and semantic features of a presented teaching material and etc.

To sum up, despite the criticism of teaching disciplines of natural sciences in English, we consider this new trend in education is very helpful with the condition of rethinking learning and teaching principles that aid in the acquisition of both language and content. There are many advantages of teaching Physics through the medium of Physics. In our opinion, the main one is that the approach is topic focused and that it offers the students the opportunity to develop the language through the content. Both Physics and English are enhanced. Moreover, when the teacher achieves interesting bridge between Physics and student's goals and

interest, students may be more motivated than when the focus is solely on the nuts and bolts of the subject. Another factor, speaking for the benefits of teaching disciplines of natural sciences in English is that during the process of the multilingual education development and its realization there will be a natural active integration of Kazakhstan's specialists into the world science sphere, the enhancement of their professional communication skills needed for the realization of scientific, professional and business cooperation.

References

- 1 *Infante D., Benvenuto G., Lastrucci E.* Integrating Content and Language at Primary School Level: Ongoing Experimental Research // *The International CLIL Research J.* — 2008. — № 1. — P. 75–85.
- 2 *Secreast D.* Physics for English Majors // *The Virginia English Bulletin.* — 2010. — Vol. 59. — № 2. — P. 6–11.
- 3 *Airey J.* Teaching university courses through the medium of English: the current state of the art. — Gavle: University of Gavle, 2003. — 118 p.
- 4 *Zhetpisbayeva B.A.* Multilingual education: the theory and methodology. — Almaty: Bilim, 2008. — 350 p.

Б.А.Жетписбаева, Ж.Г.Шайхызада, Т.Ш.Саликбаева

Көптілді білім беруде ағылшын тілінде физикадан сабақ берудің кейбір аспектілері

Мақалада Қазақстанның білім беру жүйесінде көптілді білім берудің жаңа парадигмасы қарастырылады. Берілген бағытта қазақ, орыс және ағылшын тілдерді ғана емес, сонымен қатар нақты ғылымдар пәндерін оқыту (жоғарыда берілген тілдерде) жолдары беріледі. Физиканы мысалға ала отырып, мақалада шет тілінде нақты ғылымдар пәндерін оқытудың мәнері, кейбір принциптері және оқытушыға сабақ барысын дұрыс ұйымдастырып, студенттердің қызметін физика пәнін және тілді тиімді игерудің дұрыс жолдарын ұйымдастыруға септігін тигізеді. Сонымен қатар авторлар көптілді білім беруді толық жүзеге асыру үшін педагогикалық кадрларды дайындау және қайта даярлау, көптілді білім берудің нормативті-құқықтық негізін жүзеге асыру, әр түрлі деңгейдегі білім мекемелерін оқу-әдістемелік қамтамасыздандыру сияқты мақсаттарды анықтаған.

Б.А.Жетписбаева, Ж.Г.Шайхызада, Т.Ш.Саликбаева

Некоторые аспекты преподавания физики на английском языке в рамках полиязычного образования

В статье рассматривается новая парадигма образовательной системы Казахстана — полиязычное образование. В рамках данного направления осуществляется не только обучение казахскому, русскому и английскому языкам, но и преподавание дисциплин естественнонаучного направления на указанных выше языках. На примере физики в статье представлены некоторые принципы и подходы преподавания естественнонаучных дисциплин на иностранном языке, которые помогают преподавателю правильно построить ход занятий и организовать деятельность студентов с целью эффективного освоения ими как материала по физике, так и овладения языковыми навыками. Авторами также определены задачи, требующие дальнейшего решения для полной реализации принципов полиязычного образования, такие как подготовка и переподготовка педагогических кадров, совершенствование нормативно-правовой базы полиязычного образования и учебно-методическое обеспечение образовательных учреждений различного уровня.

ПЕРСОНАЛИИ



Кумахов Мурадин Абубекирович родился 26 ноября 1941 года в с. Лескен-2 (Анзорово) Кабардино-Балкарской Республики. После окончания средней школы поступил на отделение ядерной физики Московского государственного университета. После окончания учебы был принят на работу в Институт ядерной физики МГУ, где и проработал до 1978 года. Затем был переведен в ИАЭ им. И.В.Курчатова начальником лаборатории, где проработал до 2001 года. Одновременно, с 07 сентября 1991 года, назначен директором Института рентгенооптических систем (ИРОС, АСВЛ), образованным Распоряжением КМ РСФСР № 689-р от 28 июня 1991 г. С 2001 года по совместительству работает также генеральным директором ООО «Институт рентгеновской оптики».

Всемирная известность пришла в конце 70-х – начале 80-х гг. XX в., в связи с предсказанием нового физического эффекта — излучения релятивистских электронов и позитронов, возникающих при их каналировании в кристаллах. Теория была экспериментально подтверждена в США, затем в России. Излучение было названо «эффектом Кумахова», «излучением Кумахова». Появилось новое направление в мировой науке. Состоялись четыре международных конференции по «эффекту Кумахова». В 80-е гг. сделал новое открытие — изобрел устройства и способы управления рентгеновским и более жесткими излучениями, названные мировым научным сообществом «оптикой Кумахова», «линзой Кумахова» (McGRAW-HILL Yearbook of Science & Technology. — P. 487–490 (1993 г.)). Впервые со дня открытия немецким физиком Рентгеном в 1895 г. х-излучение стало управляемым. Первая рентгенооптическая система (линза) была сделана в его лаборатории Института атомной энергии им. И.В.Курчатова. В настоящее время М.А.Кумахов является почетным профессором, академиком ряда иностранных академий и университетов.

В 1990 г., по данным Института научной информации США (Current Contents, T. 33, № 24, статья «Русские идут»), М.А.Кумахов вошел в список 100 наиболее цитируемых в мировой науке российских ученых за период с 1973 по 1988 гг. С 1994 года на ежегодной международной научной конференции SPIE – The International Society of Optical Engineering (Сан-Диего, США) введена постоянная секция «Оптика Кумахова». Им опубликовано более 150 работ, в основном на английском языке, в том числе 7 монографий. Некоторые из них выдержали неоднократные издания в ФРГ, США, Франции. Более 20 лет являлся редактором международного журнала «Radiation Effects and Defects in Solids».

С использованием рентгенооптических систем создан новый класс приборов для 30 областей применения. На грант ЕС создана первая в мире нейтронооптическая система (нейтронная линза Кумахова). Эта система удачно прошла испытания и была использована на 4 атомных реакторах Европы и на реакторе в России (Обнинск), кроме того, ее можно применять в дистанционной лучевой терапии опухолей (взрыва раковых клеток с применением тепловых нейтронных потоков атомного реактора и борсодержащего лекарства). За 23 года работы по созданию новой рентгеновской и нейтронной капиллярной оптики и технологии разработаны не только приборы и устройства нового поколения, но и другие высокотехнологичные, наукоемкие технологии, имеющие коммерческий выход.

М.А.Кумахов — основоположник двух направлений в физике.

Как мы уже отмечали выше, первое направление началось с предсказания в 1974 году каналированного излучения. Это предсказание было опубликовано в *Physical Letters* 57, 17 (1976) и экспериментально доказано на американском ускорителе SLACK (Стэнфордский университет, США) в 1978 году в ходе совместной советско-американской научно-исследовательской программы, возглавляемой с американской стороны профессором Пановским (в то время научным советником тогдашнего президента Дж.Картера), а с российской стороны — профессором М.А.Кумаховым.

Каналированное излучение — это наиболее интенсивное излучение в диапазоне жесткого рентгеновского и гамма-излучения. Оно превышает синхротронное излучение по интенсивности на несколько порядков. Это высоко направленное и поляризованное излучение, близкое по своим характеристикам к квази-монокроматическому излучению.

Сейчас оно используется для исследования кристаллов, их дефектов, тепловых колебаний и т.д., а также в качестве поляризованного монокроматического излучения. В связи с созданием нового поколения электронных ускорителей каналированное излучение привлекает пристальное внимание ученых и инженеров.

В связи с этим эффектом было опубликовано более 1000 работ.

Второе изобретение связано с управлением рентгеновскими и нейтронными пучками на основе принципа многократного полного внешнего отражения (российский патент М.А.Кумахова № 1322888, 1984 г.). Первые капиллярные и поликапиллярные рентгеновские и нейтронные линзы были разработаны в лаборатории Кумахова, специально созданной в Институте атомных исследований им. И.В.Курчатова, где и родились фантастические идеи управления рентгеновскими пучками с помощью оптики. В 1991 году на базе этой лаборатории решением Правительства РФ был создан Институт рентгеновской оптики. С годами исследования и идеи превратились в разработки и внедрены в практику, приведя к созданию нового поколения аналитических приборов самого широкого профиля в промышленности и фундаментальных исследованиях.

Эти успехи ученого были отмечены международным научным сообществом, подтверждением международного признания стала премия SPIE (Международной организации инженеров-оптиков, объединяющей более 70 стран) «За выдающиеся технологические достижения» за 2002 год.

М.Г.Кумахов,
*зам. ген. директора ООО «Институт
рентгеновской оптики, Москва, Россия*

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Abdrakhmetova A.A.** — Student PhD, Eurasian National University named after L.N.Gummilyov, Astana.
- Afanasyev D.A.** — Student PhD, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Ahmetova G.K.** — The undergraduate of 1 course, Chair of engineering thermophysics named after professor Z.S.Akylbaeva, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Dauletbekova A.K.** — Candidate of phys.-math. sciences, PhD, Associate Professor, Eurasian National University named after L.N.Gummilyov, Astana.
- Dyomina I.A.** — Candidate of phys.-math. sciences, Associate Professor, East Kazakhstan State University named after S.Amanzholov, Ust-Kamenogorsk.
- Guchenko S.A.** — Master, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Ibraev N.Kh.** — Doctor of phys.-math. sciences, Professor, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Jurov V.M.** — Director Candidate of phys.-math. sciences, Karaganda State University named after E.A.Buketov, Karaganda research centre «Ionic-plasma technologies and modern instrument making».
- Kamarov R.K.** — Senior lecturer, Karaganda State Technical University.
- Kasymbekova R.N.** — Student PhD, Eurasian National University named after L.N.Gummilyov, Astana.
- Khasenov A.K.** — Lecturer, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Kubenova M.M.** — Student, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Kumakhov M.A.** — General Director Doctor of phys.-math. sciences, Professor, Institute for Roentgen Optics, Moscow, Russia.
- Kusaiynov K.** — Dr of the Tech. Sci., professor, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Mamirbaev D.** — Student, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Maussymbayeva A.D.** — Lecturer, Geophysics chair, Karaganda State Technical University.
- Medvedev N.N.** — Candidate of phys.-math. sciences, Associate Professor, Senior lecturer, Altay State Academy of Education of V.M.Shukshin, Barnaul, Russia.
- Nusupbekov B.R.** — The dean of physical faculty Candidate of Tech.Sci., the senior lecturer, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Popova G.V.** — Candidate of phys.-math. sciences, Associate Professor, East Kazakhstan State University named after S.Amanzholov, Ust-Kamenogorsk.
- Portnov V.S.** — Dr of the Tech. Sci., professor, chief, Karaganda State Technical University, Educational methodical management.
- Salikbayeva T.Sh.** — Candidate of phys.-math. sciences, Associate Professor, dean, Pavlodar State Teacher Training Institute.
- Satybaldin A.Zh.** — Cand. Chem. Sci., senior lecturer, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Sergeev D.M.** — Candidate of phys.-math. sciences, Senior lecturer, Aktobe State Pedagogical Institute, Military Institute of Air Defense Forces, Aktobe.

Shaikhyzada Zh.G. — Head of the chair of foreign languages, Karaganda State University named after E.A.Buketov.

Shunkeyev K.Sh. — Doctor of phys.-math. sciences, Professor, Prorector, Aktobe State Pedagogical Institute, Aktobe.

Starostenkov M.D. — Doctor of phys.-math. sciences, Professor, Chair of the general physics, Altay State Technical University named after I.Polzunov, Barnaul, Russia.

Tegaev R.I. — Candidate of phys.-math. sciences, Associate Professor, Senior Researcher, Institute for Roentgen Optics, Moscow, Russia.

Turgunov M.M. — Engineer of Engineering, Karaganda State University named after E.A.Buketov.

Tursunbayeva A.K. — Professor, Chair of metallurgy, materials sciences and nanotechnology, Doctor of Technical sciences, Karaganda State Technical University.

Zaharov P.V. — Post-graduate student, Altay State Academy of Education of V.M.Shkshin, Barnaul, Russia.

Zavatsky O.N. — Ingenir, Karaganda State University named after E.A.Buketov.

Zharekeshev Isa.Kh. — Candidate of phys.-math. sciences, Leading scientist, Scient. Research Institute of Exper. and Theoret. Phys. al-Farabi Kazakh National University, Almaty.

Zhetpishbayeva B.A. — Doctor of pedagogical science, professor, dean, Karaganda State University named after E.A.Buketov.