

СОДЕРЖАНИЕ

Физика жидкости, нейтральных и ионизованных газов

- Ветлуцкий В. Н., Ганимедов В. Л., Мучная М. И., Поплавская Т. В.* Численное исследование сверхзвукового течения с горением водорода в плоском канале 3
- Уткин А. В., Головнев И. Ф., Фомин В. М.* Исследование влияния молекулярных характеристик вещества на свойства детонации в конденсированных взрывчатых веществах 12

Химическая, биологическая и медицинская физика

- Корниевская В. С., Круппа А. И., Лёшина Т. В.* Исследование влияний ближайших окружений на реакционную способность радикалов модельного органического соединения метилового эфира N-ацил-антраниловой кислоты методами ^1H ЯМР и ХПЯ 21
- Болдырева Е. В., Горяйнов С. В., Сереткин Ю. В., Ахсбахс Г., Дмитриев В. П.* Фазовые переходы в кристаллах бета-аланина при высоких давлениях 30

Квантовая оптика, квантовая электроника

- Воевода А. А., Жмудь В. А.* Возможные пути повышения кратковременной стабильности лазерных стандартов частоты 36

Физика твердого тела, полупроводников, наноструктур

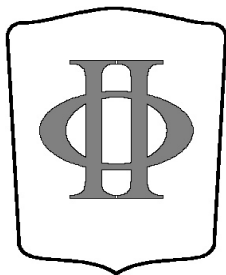
- Косолобов С. С., Латышев А. В.* Влияние вакансий на распределение атомных ступеней на поверхности кремния (111) 40
- Ефремов М. Д., Аржанникова С. А., Володин В. А., Камаев Г. Н., Марин Д. В.* Нанометровые кластеры и кристаллы кремния 51
- Коноваленко К. Б., Муравьев А. Б., Серопян Г. М., Сычев С. А., Югай К. Н.* Напряженные состояния сверхпроводящих пленок иттрий-бариевого купрата: исследование на сканирующем туннельном микроскопе 61
- Краус Е. И.* Малопараметрическое уравнение состояния твердого вещества при высоких плотностях энергии 65

Радиофизика и электроника

- Вихарев А. А., Денисов Г. Г., Кузиков С. В., Соболев Д. И.* Волноводные повороты для эффективной передачи моды TE_{01} круглого волновода 74

Учебно-методическое обеспечение преподавания физики

- Аржанников А. В., Меледин Г. В.* Координация физического образования в Сибирском регионе (двадцатилетний опыт реализации) 82
- Информация для авторов 91



Вестник НГУ. Серия: Физика

Журнал адресован профессорско-преподавательскому составу университетов, научным работникам, аспирантам и студентам, которые интересуются новейшими результатами фундаментальных и прикладных исследований по различным направлениям физики и физико-технической информатики.

Редакция принимает к опубликованию обзоры и оригинальные научные статьи по тем направлениям физики, которые, главным образом, представлены на кафедрах физического факультета НГУ. Принимаются также к рассмотрению статьи по другим направлениям, если в ходе рецензирования подтверждается их высокий научный статус.

Мы приглашаем научные коллективы и отдельных авторов направлять к нам для опубликования материалы по следующим основным разделам:

- квантовая оптика, квантовая электроника;
- радиофизика и электроника;
- теоретическая и математическая физика;
- физика жидкости, нейтральных и ионизованных газов;
- физика высоких энергий, ускорителей и высокотемпературной плазмы;
- физика твердого тела, полупроводников, наноструктур;
- физика химическая, биологическая и медицинская;
- информатика, информационно-коммуникационные технологии;
- учебно-методическое обеспечение преподавания физики.

УДК 536.46:533.6

В. Н. Ветлущий¹, В. Л. Ганимедов¹, М. И. Мучная¹, Т. В. Поплавская^{1,2}

¹ Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090, Россия

² Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: physics@vestnik.nsu.ru

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХЗВУКОВОГО ТЕЧЕНИЯ С ГОРЕНИЕМ ВОДОРОДА В ПЛОСКОМ КАНАЛЕ *

В работе численно исследуется сверхзвуковое течение реагирующего газа в плоском канале с клиновидным сужением в рамках моделей Эйлера и Навье–Стокса с учетом детальной химической кинетики. Разработан алгоритм расчета химически неравновесного течения смеси водорода с воздухом в канале. Кинетические уравнения для компонент смеси решаются с помощью численного метода расчета для жестких систем поочередно с решением уравнений, описывающих движение газа. Проведено сравнение результатов расчетов для невязкого течения с данными других авторов. Выполнены расчеты вязких течений для различных концентраций горючего (водорода) и различных углов наклона клина.

Введение

При проектировании двигателей гиперзвуковых летательных аппаратов перспективной считается схема с горением за наклонной ударной волной. Такое течение моделирует задача о химически неравновесном течении водородо-воздушной смеси в плоском канале с клиновидным сужением. В рамках уравнений Эйлера эта модельная задача решалась в работах [1] и [2]. В работе [3] в невязкой постановке для стехиометрической смеси $H_2 + \text{воздух}$ численно исследовалась детонационная структура в плоском канале, образующаяся при падении на стенку косо скачка. Особенности формирования детонационной волны при обтекании клина водородо-воздушной смесью исследовались в [4] в невязкой постановке и в [5] – с помощью уравнений Навье–Стокса. Модель Навье–Стокса использовалась в [6] для расчета горения водородной струи в спутном потоке воздуха в осесимметричном канале. В работе [7] в сужающемся канале на основе уравнений Навье–Стокса рассматривалось вязкое течение химически неравновесной смеси $O_2 + N_2$. В настоящей работе предлагается алгоритм решения задачи о течении в канале реагирующей смеси газов. На его основе проведены расчеты вязкого течения с горением водородо-воздушной смеси за наклонной ударной волной в канале переменного сечения.

Постановка задачи для течения в канале многокомпонентного газа

Поток газа в плоском канале переменного сечения описывается с помощью нестационарных уравнений Эйлера или Навье–Стокса, которые записываются в криволинейной системе координат ξ, η в форме законов сохранения

$$\frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} + \frac{\partial \hat{F}}{\partial \xi} + \frac{\partial \hat{G}}{\partial \eta} = 0. \quad (1)$$

Здесь ξ – продольная координата, обезразмеренная по высоте канала на входе, а η – поперечная координата, нормированная по местной высоте канала. Векторы $\hat{Q}, \hat{F}, \hat{G}$ связаны с соответствующими векторами Q, F, G в декартовой системе координат формулами $\hat{Q} = J^{-1}Q, \hat{F} = J^{-1}(F\xi_x + G\xi_y), \hat{G} = J^{-1}(F\eta_x + G\eta_y)$, где $J = \partial(\xi, \eta) / \partial(x, y)$ – якобиан преобразования координат. Компоненты вектора скорости в криволинейной системе координат выражаются через декартовы составляющие: $\hat{u} = \xi_x u + \xi_y v$ и $\hat{v} = \eta_x u + \eta_y v$. В векторах потоков выделяются вязкие и невязкие составляющие: $\hat{F} = \hat{F}_{inv} + \hat{F}_{vis}, \hat{G} = \hat{G}_{inv} + \hat{G}_{vis}$. Тогда окончательно запишется:

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 05-08-33436).

$$\begin{aligned}\hat{Q} &= J^{-1} \begin{pmatrix} \rho \\ \rho u \\ \rho v \\ e \end{pmatrix}, & \hat{F}_{inv} &= J^{-1} \begin{pmatrix} \rho \hat{u} \\ \rho u \hat{u} + \xi_x p \\ \rho v \hat{u} + \xi_y p \\ (e + p) \hat{u} \end{pmatrix}, \\ \hat{G}_{inv} &= J^{-1} \begin{pmatrix} \rho \hat{v} \\ \rho u \hat{v} + \eta_x p \\ \rho v \hat{v} + \eta_y p \\ (e + p) \hat{v} \end{pmatrix}; \\ \hat{F}_{vis} &= \frac{J^{-1}}{\text{Re}_\infty} \begin{pmatrix} 0 \\ \xi_x \mu \left(\frac{2}{3} \text{div} \vec{V} - \tau_{11} \right) - \xi_y \mu \tau_{12} \\ \xi_y \mu \left(\frac{2}{3} \text{div} \vec{V} - \tau_{22} \right) - \xi_x \mu \tau_{12} \\ \xi_x \mu \left(\frac{2}{3} u \text{div} \vec{V} - u \tau_{11} - v \tau_{12} - \frac{1}{\text{Pr}} \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \\ + \xi_y \mu \left(\frac{2}{3} v \text{div} \vec{V} - u \tau_{12} - v \tau_{22} - \frac{1}{\text{Pr}} \frac{\partial h}{\partial y} \right) \end{pmatrix}; \\ \hat{G}_{vis} &= \frac{J^{-1}}{\text{Re}_\infty} \begin{pmatrix} 0 \\ \eta_x \mu \left(\frac{2}{3} \text{div} \vec{V} - \tau_{11} \right) - \eta_y \mu \tau_{12} \\ \eta_y \mu \left(\frac{2}{3} \text{div} \vec{V} - \tau_{22} \right) - \eta_x \mu \tau_{12} \\ \eta_x \mu \left(\frac{2}{3} u \text{div} \vec{V} - u \tau_{11} - v \tau_{12} - \frac{1}{\text{Pr}} \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \\ + \eta_y \mu \left(\frac{2}{3} v \text{div} \vec{V} - u \tau_{12} - v \tau_{22} - \frac{1}{\text{Pr}} \frac{\partial h}{\partial y} \right) \end{pmatrix}.\end{aligned}$$

Здесь

$$\begin{aligned}\text{div} \vec{V} &= \frac{\partial u}{\partial \xi} \xi_x + \frac{\partial u}{\partial \eta} \eta_x + \frac{\partial v}{\partial \xi} \xi_y + \frac{\partial v}{\partial \eta} \eta_y, \\ \tau_{11} &= 2 \left(\frac{\partial u}{\partial \xi} \xi_x + \frac{\partial u}{\partial \eta} \eta_x \right), \\ \tau_{12} &= \frac{\partial u}{\partial \xi} \xi_y + \frac{\partial u}{\partial \eta} \eta_y + \frac{\partial v}{\partial \xi} \xi_x + \frac{\partial v}{\partial \eta} \eta_x, \\ \tau_{22} &= 2 \left(\frac{\partial v}{\partial \xi} \xi_y + \frac{\partial v}{\partial \eta} \eta_y \right); \end{aligned}$$

где $e = -p + \rho(u_2 + v_2) / 2 + \rho h$ – полная энергия на единицу объема, $h = \sum_{i=1}^N c_i h_i$ – энтальпия смеси, $h_i = \int_0^T c_{pi} dT + h_i^f$ – энтальпия i -й компоненты газовой смеси, c_i , c_{pi} , h_i^f – массовая концентрация, удельная теплоемкость при постоянном давлении и теплота образования i -й компоненты газовой

смеси, соответственно. Величины $h_i(T)$ вычислялись по таблично заданным значениям [8] с помощью кусочно-линейной интерполяции.

При обезразмеривании уравнений Эйлера и Навье–Стокса геометрические размеры отнесены к высоте входного сечения H , энтальпия – к квадрату скорости набегающего потока u_∞ , давление – к удвоенному скоростному напору $\rho_\infty u_\infty^2$, остальные параметры отнесены к своим значениям в набегающем потоке. Обозначения общепринятые.

Коэффициент вязкости рассчитывался по формуле Сазерленда. Число Рейнольдса Re_∞ определялось по значениям переменных на входе и по высоте канала. Число Прандтля $\text{Pr} = \mu c_p / \lambda$ принимается постоянным и равным 0,72. Числа Шмидта $\text{Sm}_i = \mu / (\rho D_i)$ для всех компонент газовой смеси также считаются постоянными (как в [6] и [7]) и равными 0,72. Числа Льюиса $\text{Le}_i = \text{Pr} / \text{Sm}_i$ в таком приближении получаются равными единице, поэтому выражения для тепловых потоков в векторах $\hat{F}_{vis}$ и $\hat{G}_{vis}$ упрощаются – в них отсутствуют члены с градиентами концентраций (так же, как и в [6]). Из условия постоянства чисел Шмидта находился коэффициент диффузии D , одинаковый для всех компонент.

Система уравнений замыкается уравнением состояния $p = \rho T (w_\infty / w) / (\gamma_\infty M_\infty^2)$, где M_∞ и γ_∞ – число Маха и отношение удельных теплоемкостей газа в набегающем потоке, w и w_∞ – значения эффективного молекулярного веса в данной точке и в набегающем потоке.

Расчетная область представляет собой канал переменного сечения, ограниченный сверху и снизу твердыми стенками. Канал сужается от начальной высоты до конечной с постоянным углом наклона на некотором участке $\xi > 0$, $\xi < L$, где L – длина канала. На входной границе $\xi = 0$ для уравнений Эйлера ставятся условия набегающего потока, а для уравнений Навье–Стокса, кроме того, вблизи стенок задаются параметры ламинарного пограничного слоя заданной толщины δ , полученные из расчета автомодельного пограничного слоя. На выходной границе $\xi = L$ ставятся «мягкие» условия экстраполяции вектора искомых газодинамических переменных ($\partial f / \partial \xi = 0$). На стенках канала для уравнений Эйлера задается условие непротекания, а для уравнений Навье–Стокса – условия прилипания и отсут-

ствия теплообмена. Стенка считается некаталитической.

В переменных ξ , η расчетная область имеет форму прямоугольника и покрывается равномерной сеткой. Для аппроксимации конвективных членов используется TVD-схема Хартена [9], для аппроксимации вязких членов – центральные разности. Интегрирование по времени полученных разностных уравнений осуществляется с помощью явной пятишаговой схемы Рунге–Кутты. Стационарное решение находится установлением по времени.

Созданная программа была оттестирована для случая совершенного, химически нейтрального газа путем сравнения результатов расчетов с рядом расчетных и экспериментальных данных. Удовлетворительные результаты сравнения приведены в [10].

Алгоритм решения задачи о течении реагирующего газа

Для расчета течения химически неравновесного газа использовались уравнения детальной химической кинетики, решение которых проводилось при заданных газодинамических параметрах, полученных в результате решения системы (1). В качестве кинетической модели для описания горения в смеси водород + воздух выбрана схема из 23 реакций для 9 компонент: H_2 , O_2 , H , O , OH , H_2O , HO_2 , H_2O_2 , N_2 . При этом считается, что азот не участвует в химических превращениях, а только в столкновительных процессах. Список реакций приведен ниже:

1	$H_2O + H \leftrightarrow OH + H_2$
2	$O_2 + H \leftrightarrow OH + O$
3	$H_2 + O \leftrightarrow OH + H$
4	$H_2 + O_2 \leftrightarrow 2 OH$
5	$H_2O + O \leftrightarrow 2 OH$
6	$H_2 + M \leftrightarrow H + H + M^*$
7	$O_2 + M \leftrightarrow O + O + M$
8	$H_2O + M \leftrightarrow OH + H + M$
9	$OH + M \leftrightarrow H + O + M$
10	$H_2O + O \leftrightarrow H + HO_2$
11	$H_2 + O_2 \leftrightarrow H + HO_2$
12	$H_2O + O_2 \leftrightarrow OH + HO_2$
13	$H_2O + OH \leftrightarrow H_2 + HO_2$
14	$OH + OH \leftrightarrow H + HO_2$
15	$OH + O_2 \leftrightarrow O + HO_2$
16	$HO_2 + M \leftrightarrow H + O_2 + M$

17	$H + H_2O_2 \leftrightarrow H_2O + OH$
18	$H + H_2O_2 \leftrightarrow HO_2 + H_2$
19	$2 HO_2 \leftrightarrow H_2O_2 + O_2$
20	$HO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2O_2 + OH$
21	$OH + HO_2 \leftrightarrow H_2O_2 + O$
22	$H_2O + O_2 \leftrightarrow H_2O_2 + O$
23	$H_2O_2 + M \leftrightarrow OH + OH + M$

* М обозначает любую из девяти компонент

Выбранная кинетическая схема взята из работы [11], авторы которой показывают, что более подробной детализации для моделирования газодинамической картины течения при горении смеси H_2 + воздух не требуется. Система уравнений записывается следующим образом:

$$\rho \frac{dc_i}{dt} = w_i \sum_{j=1}^J (b_{ij} - a_{ij}) k_j \prod_{n=1}^N \left(\rho \frac{c_n}{w_n} \right)^{a_{nj}} + D_{vis}, \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (2)$$

Здесь N – число компонент газовой смеси, J – число реакций, в которых участвует i -я компонента, a_{ij} , b_{ij} – стехиометрические коэффициенты, k_j – константа скорости j -й реакции. Константы скоростей прямых и обратных реакций, которые являются функциями температуры, взяты также из работы [11].

В правую часть уравнений (2) введено дополнительное слагаемое D_{vis} , с помощью которого учитывается диффузия компонент смеси для случая расчета течения вязкого теплопроводного газа:

$$D_{vis} = \frac{\partial}{\partial x} (\rho D \frac{\partial c_i}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho D \frac{\partial c_i}{\partial y}).$$

Когда рассчитывается невязкое течение, величина D_{vis} полагается равной нулю.

При решении системы (2) слагаемые D_{vis} трактуются как источниковые члены, при численной реализации алгоритма их значения берутся с предыдущей итерации по времени установления. Поэтому решение уравнений (2) и в случае течения с вязкостью сводится к решению системы обыкновенных дифференциальных уравнений вдоль линий тока. Эта система решалась численно L -устойчивым (m, k) -методом для решения жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений [12]. Метод второго порядка точности.

Алгоритм решения кинетических уравнений (2) применительно к химически неравновесному течению в канале с заданным распределением всех газодинамических параметров состоит в следующем. На вход в канал поступает равномерно перемешанная смесь газа. Для $x = 0$ в каждом узле расчетной сетки (x_0, y_k) решается система уравнений (2) при заданных значениях плотности, температуры и массовых концентраций. За величину шага интегрирования выбирается время Δt_k , необходимое для перемещения частицы газа в продольном направлении на величину шага сетки Δx , т. е. $\Delta t_k = \Delta x / u_k$, где u_k – продольная компонента скорости в точке (x_0, y_k) . За это время прореагировавшая частица сплошной среды сдвинется по поперечной координате на величину $v_k \Delta t_k$, где v_k – поперечная компонента скорости. Таким образом, в сечении $x = \Delta x$ определяются значения концентраций в точках с координатами $(x_1, y_k + v_k \Delta t_k)$. Тем самым отслеживается движение частиц газовой смеси вдоль их траектории. Найденные значения концентраций переинтерполируются в узлы расчетной сетки (x_1, y_k) . С известными значениями плотности, температуры и скорости при $x = \Delta x$ и новыми значениями концентраций делается следующий шаг до следующего сечения сетки $x = 2 \Delta x$, и т. д. до выходного сечения.

Описанный маршевый метод, как показала практика расчетов, оказался вполне работоспособным и в случае появления в канале небольших пристенных зон с возвратным течением в вариантах с учетом вязкости. Для их преодоления использовалась процедура снесения значений концентраций с границы области возвратного течения внутрь этой области. В этих зонах скорости газа очень малы, а температуры высоки, реакции здесь проходят практически до конца, поэтому, как представляется, погрешность данного приближения не оказывает значительного влияния на общую картину течения.

Система уравнений (1), описывающая течение газа, и уравнения химической кинетики (2) решаются поочередно до полного установления по времени. В результате численных экспериментов было получено, что решение системы (2) достаточно про-

водить через 100 шагов по времени установления при решении системы (1). Это существенно экономит время расчета, тем более что маршевый проход при решении системы (2) требует на порядок больше времени, чем одна временная итерация при решении системы (1).

Расчеты на основе уравнений Эйлера проводились на равномерной сетке 300×300 , а с использованием уравнений Навье–Стокса – на сетке 400×400 . Применение более мелких сеток результатов практически не меняло. На наш взгляд, сочетание явного метода решения разностных уравнений и использование мелких равномерных сеток позволяют качественно рассчитывать течение с большими градиентами параметров без заранее известной их локализации.

Результаты расчетов невязкого течения

С целью тестирования предложенного алгоритма было рассчитано невязкое течение в канале с клиновидным сужением для сравнения с результатами расчетов работы [2]. Высота канала на входе $H = 0,52$ м, длина канала $L = 1$ м, угол клина $\theta = 12^\circ$. Однородная смесь водорода с воздухом поступает в этот канал при числе Маха 2,75, давлении 10^5 Па и температуре 875 К. Приведем результаты трех расчетов: с коэффициентом избытка топлива (водорода) $\phi = 0,1; 0,2$ и $0,252$. Иначе говоря, в первом варианте на вход подавалась смесь $0,2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3,76\text{N}_2$, во втором – $0,4\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3,76\text{N}_2$, в третьем – $0,504\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3,76\text{N}_2$. Для расчетов молярные концентрации пересчитывались в массовые. В работе [2] используется коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1/\phi$, который, соответственно, равен 10,0; 5,0 и 3,97. Отметим сразу, что полученные результаты оказались несколько отличными от приведенных в [2]. В предположении, что отличие может быть связано с различием кинетических схем, были проведены расчеты этих же вариантов с применением констант химических реакций, используемых в [2] и найденных нами в [13]. Кинетическая схема из [13] для описания горения водорода в воздухе, кроме рекомендуемых в [11] 23 реакций, включает еще

7 реакций, которые не учитывались в настоящих расчетах. Результаты получились очень близкими к приведенным в работе [2]. Этот факт является косвенным подтверждением вывода работы [11] о том, что 23 реакции, приведенные выше, достаточны для адекватного описания картины течения.

На рис. 1 приведены поля чисел Маха, полученные в настоящих расчетах с химическими константами из [11; 13] (a , b соответственно). Все размеры канала отнесены к высоте входного сечения. Сопоставление результатов показывает, что структура течения в вариантах a и b идентична. Во всех случаях наблюдается образование λ -ножки: за косым скачком в результате повышения температуры начинаются реакции, у поверхности клина возникает первичная детонационная волна, которая взаимодействует с косым скачком, и образуется основная детонационная волна. По мере увеличения относительного содержания горючего размер λ -ножки уменьшается, а интенсивность основной детонационной волны возрастает. Использование в вариантах a и b разного набора химических констант привело к следующим различиям. В вариантах a первичная детонационная волна расположена ближе к косому скачку и раньше пересекается с ним. Поэтому в вариантах a для соответствующих значений α размеры λ -ножки меньше – особенно это заметно для $\alpha = 10$, и угол наклона основной детонационной волны меньше – особенно это заметно для $\alpha = 3,97$. Для дальнейших расчетов будут использоваться химические константы из [11], где выбор их является результатом анализа нескольких работ, в том числе [13] и более поздних работ.

Надо отметить, что в настоящих расчетах отражение головной ударной волны от противоположной стенки канала для вариантов a и b при всех значениях α получается нерегулярным. При $\alpha = 10$ за отраженным скачком у стенки существуют небольшие дозвуковые области, а при $\alpha = 5$ и $\alpha = 3,97$ отчетливо видны λ -ножки Маха и обширные дозвуковые зоны у стенки. В работе [2] такая же картина была получена только при $\alpha = 3,97$. Возможно, это связано с тем, что данный вариант рассчитывался в [2] так же, как в настоящей работе, методом установления, а другие варианты – маршевым методом.

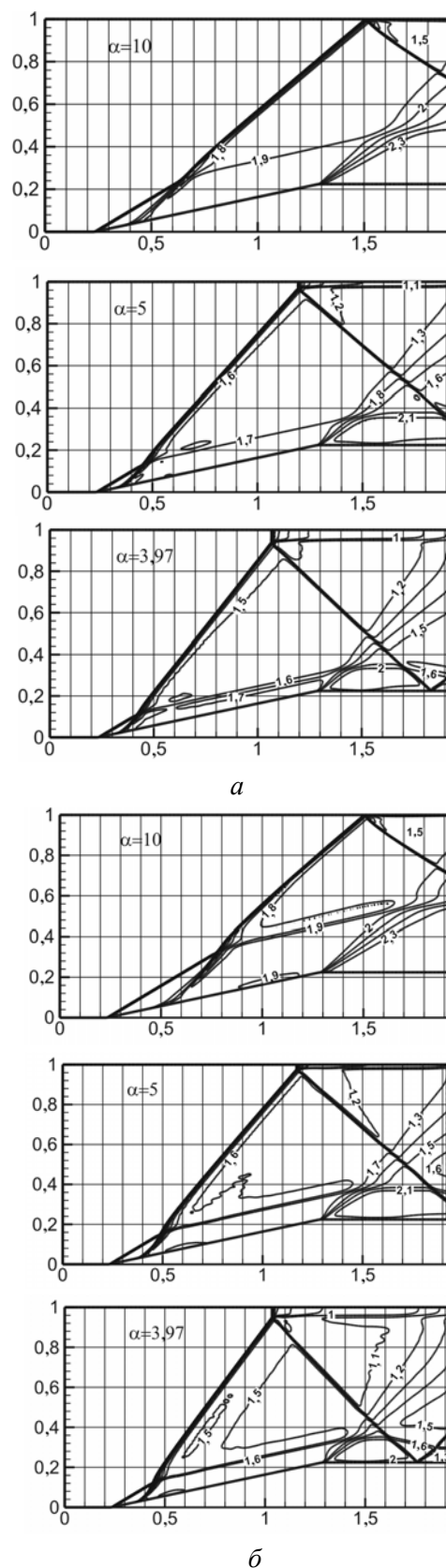


Рис. 1. Поля чисел Маха невязкого течения для трех значений коэффициента избытка воздуха $\alpha = 10, 0; 5, 0$ и $3,97$. Размеры канала отнесены к высоте входного сечения. $H = 0,52$ м, $L = 1$ м, $\theta = 12^\circ$, $M_\infty = 2,75$, $P_\infty = 10^5$ Па, $T_\infty = 875$ К

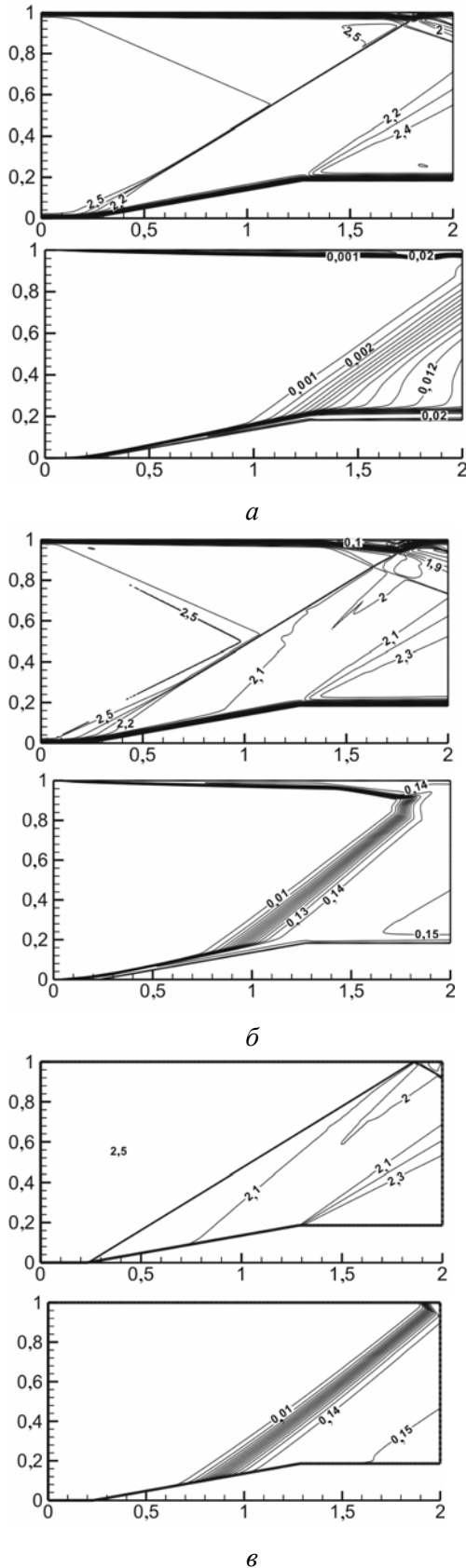


Рис. 2. Поля чисел Маха и массовых концентраций H_2O для двух значений коэффициента избытка топлива: а – $\phi = 0,1$; б – $\phi = 1,0$ – расчеты на основе уравнений Навье–Стокса; в – $\phi = 1,0$ – расчет на основе уравнений Эйлера. $H = 0,52$ м; $L/H = 2$, $\theta = 10^\circ$; $M_\infty = 2,5$; $T_\infty = 1200$ К; $P_\infty = 3 \cdot 10^3$ Па; $Re_\infty = 1,35 \cdot 10^5$

Результаты расчетов вязкого течения

Расчеты вязкого течения проводились для канала с клиновидным сужением, аналогичным тому, для которого рассчитывались невязкие варианты. Высота входа $H = 0,52$ м, безразмерная длина канала $L/H = 2$. Угол клина θ составлял 8, 10 и 12° , причем во всех вариантах начало и конец клина совпадали по продольной координате. На входе задавались число Маха $M_\infty = 2,5$; температура $T_\infty = 1200$ К; давление $P_\infty = 3 \cdot 10^3$ Па.

Число Рейнольдса Re_∞ , рассчитанное по параметрам на входе и высоте H , равно $1,35 \cdot 10^5$. Давление задавалось на два порядка меньше, чем в вариантах без вязкости, чтобы число Рейнольдса не было бы слишком большим, и результаты расчетов на основе уравнений Навье–Стокса были адекватны моделируемому течению.

На рис. 2 приведены поля чисел Маха и массовых концентраций воды, полученные в расчетах при $\theta = 10^\circ$ для двух значений коэффициента избытка топлива: $\phi = 0,1$ и $\phi = 1,0$ (стехиометрическая смесь). Видно, как косой скачок от клина, отражаясь от противоположной стенки канала, вызывает отрыв пограничного слоя. Область отрыва тем больше, чем выше содержание горючего. В пограничном слое, где скорости малы, а температура газа на стенке составляет выше 1800 К, реакции начинаются сразу за входом. В основном потоке при $\phi = 0,1$ реакции идут сравнительно медленно: зона горения начинается на значительном расстоянии от волны сжатия и простирается до выхода, причем реакции завершаются только в пограничном слое. В варианте с $\phi = 1,0$ зона горения расположена ближе к волне сжатия и достаточно компактна. Отрыв на верхней стенке инициирует разворот фронта горения, идущего вдоль пограничного слоя, внутрь канала. И здесь происходит смыкание фронтов горения. Распределения температуры и давления на стенках канала для обоих вариантов приведены на рис. 3 и 4.

Если температура во втором варианте на обеих стенках повышается сильнее, чем в первом, то давление на протяжении $2/3$ длины канала практически не зависит от состава смеси. Но ниже по течению давление также выше в варианте с $\phi = 1,0$, особенно на верхней стенке, где отражается скачок.

На рис. 2, в приведены поля чисел Маха и массовых концентраций воды для рассмотренного варианта с $\phi = 1,0$, но получен-

ные в результате решения уравнений Эйлера. Видно, что в расчете без учета вязкости реакции у верхней стенки заканчиваются позже, и расположение фронта горения отличается от полученного в вязком расчете не только в пристенной области, но и в основном потоке. Это свидетельствует о том, что диссипативные процессы оказывают существенное влияние на картину течения, и их необходимо учитывать.

Влияние угла наклона клина демонстрирует рис. 5. На нем представлены поля числа Маха и массовых концентраций воды при задании стехиометрического состава смеси на входе $\phi = 1,0$ для $\theta = 8, 10$ и 12° . Сопоставление этих вариантов показывает, что с увеличением θ растет интенсивность косо скачка, у верхней стенки увеличивается область отрыва и она смещается ближе ко входу, зона реакций приближается к косому скачку, фронт горения сужается.

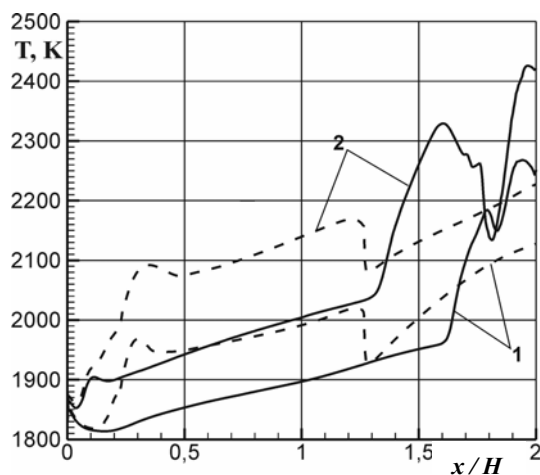


Рис. 3. Распределение температуры на верхней (сплошные линии) и нижней (штриховые линии) стенках канала для $\theta = 10^\circ$.

$1 - \phi = 0,1; 2 - \phi = 1,0$

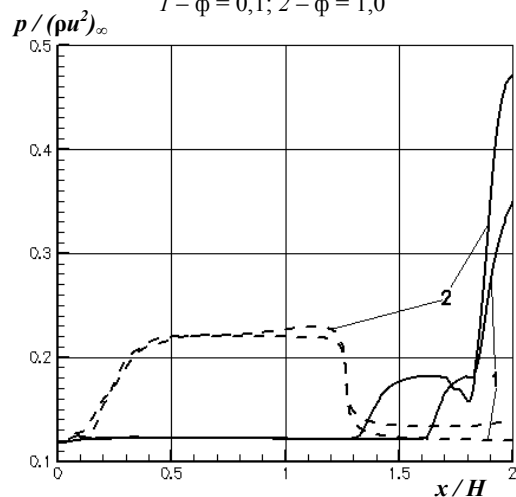


Рис. 4. Распределение давления на верхней (сплошные линии) и нижней (штриховые линии) стенках канала для $\theta = 10^\circ$: $1 - \phi = 0,1; 2 - \phi = 1,0$

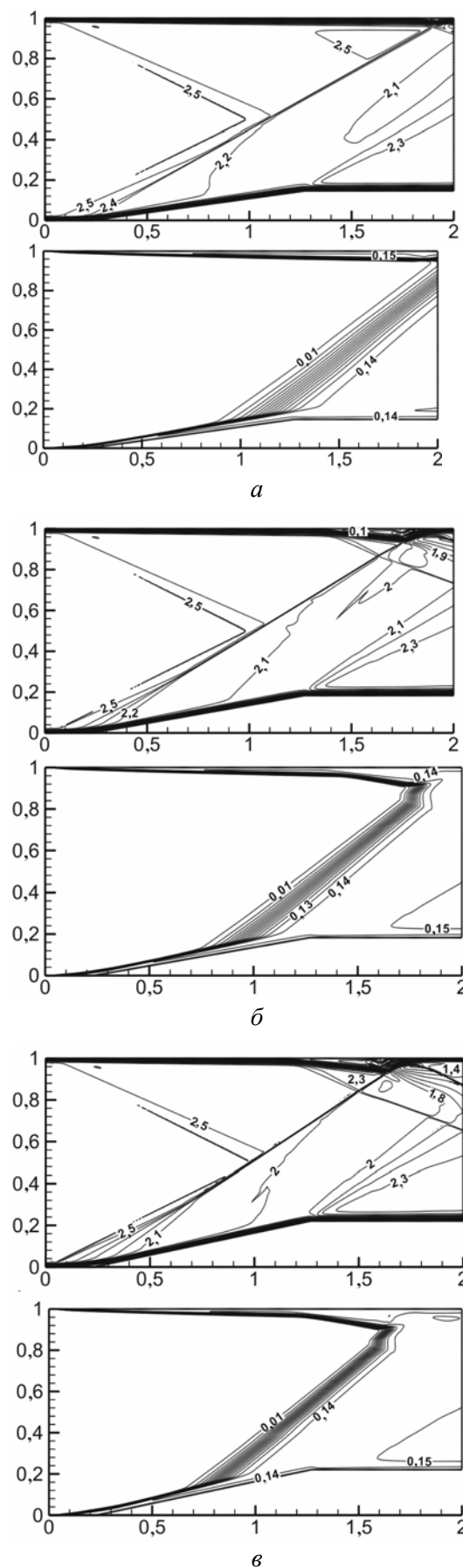
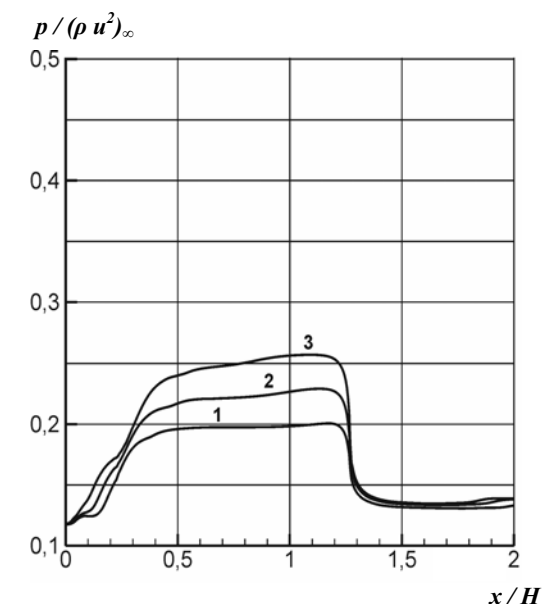
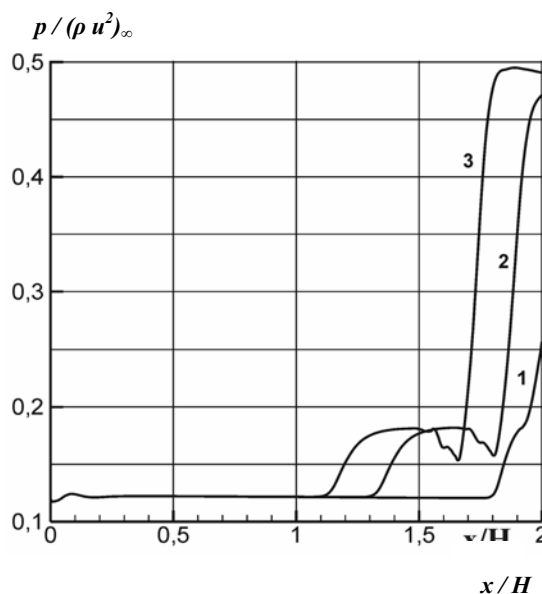


Рис. 5. Поля чисел Маха и массовых концентраций H_2O при $\phi = 1,0$: $a - \theta = 8^\circ; б - \theta = 10^\circ, в - \theta = 12^\circ$



а



б

Рис. 6. Распределения давления при $\phi = 1,0$ на нижней (а) и верхней (б) стенках канала. Цифры 1–3 обозначают варианты $\theta = 8, 10, 12^\circ$

Для этих вариантов на рис. 6 представлены распределения давления на стенках канала. Как и следовало ожидать, увеличение угла наклона клина приводит к большему возрастанию давления за скачком. В то же время на нижней стенке на участке за клином во всех вариантах оно практически совпадает. Давление на верхней стенке в зоне отражения ударной волны также растет с ростом угла наклона клина.

Заключение

Предложен алгоритм для численного расчета течения в канале с горением водородо-воздушной смеси на основе моделей Эйлера и Навье–Стокса и уравнений химической кинетики. Используются современные кинетическая схема и константы химических реакций. Система уравнений, описывающая течение газа, и кинетические уравнения решаются поочередно до полного установления по времени. Уравнения химической кинетики решаются маршевым методом вдоль линий тока. Данный подход позволяет использовать детальную химическую кинетику и в то же время не создает проблемы согласования газодинамического и химических времен. Разработанный алгоритм позволил рассчитать параметры течения и в небольших пристенных зонах отрыва. Результаты расчетов показали, что выбор химических констант заметно влияет на положение системы скачков. Показано, что учет вязкости, теплопроводности и диффузии значительно меняет картину течения. Наличие пограничного слоя, а также образование отрывных зон способствуют ускорению реакций. Получено, что по мере увеличения угла наклона клина фронт горения приближается к косому скачку и сужается.

Список литературы

1. Bussing T. R. A., Murman E. M. Numerical Investigation of Two-Dimensional H_2 -Air Flameholding over Ramps and Rearward-Facing Steps // J. of Propulsion and Power. 1987. Vol. 3. No. 5. P. 448–454.
2. Безгин Л. В., Ганжелю А. Н., Гуськов О. В. и др. Численная оценка возможности управления горением, индуцированным скачком // Химическая физика. 2001. Т. 20, № 6. С. 45–58.
3. Li C., Kailasanath K., Oran E. S. Detonation structures generated by multiple shocks on ram-accelerator projectiles // Combust. Flame. 1997. Vol. 108. No. 1/2. P. 173–186.
4. Vlasenko V., Sabelnikov V. Numerical simulation of inviscid flows with hydrogen combustion after shock waves and in detonation waves // AIAA Paper No. 94–3177. 1994.
5. Figueira Da Silva L. F., Deshaies B. Stabilization of an oblique detonation wave by a wedge: A parametric numerical study // Combust. Flame. 2000. Vol. 121. No. 1/2. P. 152–166.

6. Гуськов О. В., Копченков В. И. Численное исследование структуры течения в канале при сверхзвуковых условиях на входе // *Аэромеханика и газовая динамика*. 2001. № 1. С. 28–39.

7. Егоров И. В., Иванов Д. В. Моделирование внутренних отрывных течений с учетом химической неравновесности // *Журн. выч. матем. и мат. физики*. 1997. Т. 37, № 6. С. 751–758.

8. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*: Справ. изд.: В 4 т. / Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1978. Т. 1, кн. 2.

9. Yee H. C., Warming R. F., Harten A. Implicit total variation diminishing (TVD) schemes for steady-state calculations // *J. of Computational Physics*. 1985. Vol. 57. P. 327–360.

10. Ganimedov V. L., Muchnaya M. I., Poplavskaya T. V. et al. Calculation of supersonic flow in a flat channel // *Proc. of XII Inter. Conf. on Meth. Aeroph. Research*, Novosibirsk, Russia. June 28 – July 3. 2004. Pt 4. P. 149–153.

11. Даутов Н. Г., Старик А. М. К вопросу о выборе кинетической схемы при описании детонации в смеси H_2 + воздух за ударными волнами // *Теплофизика высоких температур*. 1993. Т. 31, № 2. С. 292–301.

12. Новиков Е. А., Шитов Ю. А. Алгоритм интегрирования жестких систем на основе (m, k) -метода второго порядка точности с численным вычислением матрицы Якоби. Красноярск: ВЦ СО АН СССР / Препринт № 20. 1987.

13. Димитров В. И. Простая кинетика. Новосибирск: Наука, 1982.

Условные обозначения

x, y – компоненты декартовой системы координат

ξ, η – компоненты криволинейной системы координат

t – время

$\vec{Q}, \vec{F}, \vec{G}$ – векторы потоков в декартовой системе координат

$\hat{Q}, \hat{F}, \hat{G}$ – векторы потоков в криволинейной системе координат

J – якобиан преобразования координат

$\vec{V}$ – вектор скорости

u, v – декартовы компоненты вектора скорости

$\hat{u}, \hat{v}$ – компоненты вектора скорости в криволинейной системе координат

$\tau_{11}, \tau_{12}, \tau_{22}$ – компоненты тензора напряжений

p – давление

ρ – плотность

T – температура

e – полная энергия

h – энтальпия смеси

h_i – энтальпия i -й компоненты газовой смеси

w_i – молекулярный вес i -й компоненты

w – эффективный молекулярный вес газовой смеси

c_i – массовая концентрация i -й компоненты

c_{pi} – удельная теплоемкость при постоянном давлении i -й компоненты

h_i^f – теплота образования i -й компоненты

D – коэффициент диффузии

μ – коэффициент вязкости

λ – коэффициент теплопроводности

γ – отношение удельных теплоемкостей

H – высота входного сечения канала

L – длина канала

θ – угол наклона клина

Pt – число Прандтля

Sm_i – число Шмидта

Le_i – число Льюиса

$Re_\infty = \rho_\infty u_\infty H / \mu_\infty$ – число Рейнольдса

M_∞ – число Маха набегающего потока

ϕ – коэффициент избытка топлива

$\alpha = 1/\phi$ – коэффициент избытка воздуха

Нижние индексы

∞ – параметры в набегающем потоке

i – i -я компонента смеси

x, y – производные по координатам x и y

Материал поступил в редколлегию 29.01.2007

А. В. Уткин, И. Ф. Головнев, В. М. Фомин

Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090, Россия

Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЕЩЕСТВА НА СВОЙСТВА ДЕТОНАЦИИ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВАХ *

В представленной работе в рамках метода молекулярной динамики проводилось численное исследование влияния молекулярных параметров конденсированного взрывчатого вещества на характеристики детонационной волны. Было проведено сравнение результатов молекулярно-динамического моделирования с предсказаниями континуальной теории детонации, в частности выполнена проверка условия Чепмена–Жуге. В результате исследований была разработана ясная и четкая методология построения уравнения состояния продуктов детонации для общего случая, когда невозможно использовать уравнение состояния идеального газа.

Введение

Целью данного исследования является решение фундаментальной проблемы влияния молекулярных параметров конденсированного взрывчатого вещества на характеристики детонационной волны. Решение этой проблемы позволит как управлять явлением детонации путем изменения физико-химического состава исходного конденсированного взрывчатого вещества (КВВ), так и получать новые КВВ с контролируемой величиной и скоростью энерговыделения, что открывает практически неограниченные возможности по использованию взрыва. Это касается не только таких традиционных областей применения, как разведка и разработка месторождений полезных ископаемых, гидротехническое строительство, сварка взрывом и взрывное компактирование порошков, но и таких достаточно новых областей применения, как синтез новых материалов, которые невозможно получить в равновесных условиях и для создания которых требуются экстремально высокие температуры и давления.

Все это обуславливает актуальность исследования как детализированной структуры фронта детонационной волны, так и механизма протекания химических реакций, которые вызывают и поддерживают детонационную волну. Следует отметить, что модели, основанные на континуальной теории, не дают и не могут дать информацию о микроско-

пических химических и физических процессах во фронте детонационной волны КВВ. Кроме этого, так как во фронте имеется сильно неравновесное состояние, замыкание системы макроскопических уравнений механики сплошной среды путем привлечения различных феноменологических соотношений вызывает определенные затруднения. Весьма дорогостоящие экспериментальные исследования химических реакций, структуры детонационных и ударных волн в конденсированных средах также связаны со значительными трудностями, вызванными, во-первых, высокой интенсивностью рассматриваемых процессов и, во-вторых, масштабами явления, как во времени, так и в пространстве.

Все вышеприведенные причины и обусловили необходимость применения метода молекулярной динамики, который, в силу своего пространственно-временного масштаба, дает уникальную возможность для детализированных исследований на субатомном уровне как особенности механизма химических реакций и переноса энергии, которые управляют детонационной волной, так и условий, которые влияют на эти механизмы.

Метод исследования и физическая система

В качестве физической системы рассматривался трехмерный гипотетический молекулярный кристалл, имеющий кубическую структуру (рис. 1).

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект РНП.2.2.2.3.10036), а также в рамках проектов № НШ-8732.2006.1 и МК-2061.2006.1.

Для моделирования межмолекулярного взаимодействия использовался двухчастичный член потенциала Стиллинджера–Вебера:

$$U_{inter} = e_{inter} \left(\frac{b_{inter}}{r_{ij}^4} - 1 \right) \times \times \text{Exp} \left(\frac{\sigma_{inter}}{r_{ij} - a_{inter}} \right). \quad (1)$$

Внутримолекулярное взаимодействие описывает сборный потенциал, допускающий протекание экзотермической реакции типа $A_2 \rightarrow A + A + Q$:

$$U_{intra1} = e_{intra} \left(\frac{b_{intra}}{r_{ij}^4} - 1 \right) \times \times \text{Exp} \left(\frac{\sigma_{intra}}{r_{ij} - a_{intra}} \right) + d_0, \quad (2)$$

$$r_{ij} < a_{intra},$$

$$U_{intra2} = U_{cut} \text{Exp} \left(- \left(\frac{r_{ij} - a_{intra}}{s_{intra2}} \right)^3 \right), \quad (3)$$

$$r_{ij} \geq a_{intra}.$$

Численный эксперимент проводился с кристаллом, помещенным в адиабатическую оболочку, ограничивающую разлет продуктов реакции в плоскости YZ. Этот вариант граничных условий интересен тем, что позволяет свести трехмерную задачу в данной постановке на микроуровне к одномерной задаче континуальной теории детонации. Адиабатическая оболочка (абсолютно недеформируемая стенка) моделировалась при помощи отталкивательной ветви потенциала Леннарда–Джонса:

$$W_{surf} = 4e_{surf} \left(\frac{d_{surf}}{r - a_{surf}} \right)^8. \quad (4)$$

Массы частиц в кристалле полагались равными $m_{at} = 60; 100; 180 \cdot 10^{-27}$ кг, а энергия активации (предел диссоциации) составляет $8 \cdot 10^{-21}$ Дж. Инициирование реакции осуществлялось при помощи постоянной силы F_0 , действующей на левую грань кристалла в течение временного интервала $\tau_c = 2 \cdot 10^{-13}$ с.

Тепловой эффект химической реакции изменялся в широком диапазоне значений: $Q = 300 \div 1602,19 \cdot 10^{-21}$ Дж. Это достига-

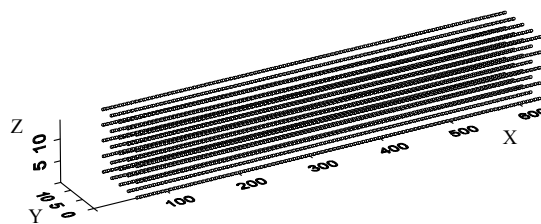


Рис. 1. Внешний вид невозмущенного 3-D кристалла (линейные размеры по осям указаны в ангстремах)

лось варьированием двух параметров d_0 и U_{cut} потенциала межатомного взаимодействия (2, 3). Поскольку такие свойства системы, как плотность, скорость звука и модуль Юнга при этом остаются неизменными, это делает возможным однозначное определение связи между величиной теплового эффекта химической реакции и структурой детонационной волны, состоящей из ударного фронта и области химических реакций, задняя граница которой определяется точкой Чепмена–Жуге (согласно определению, в этой точке наступает локальное термодинамическое равновесие и завершаются химические реакции).

Для численного моделирования была использована пропагаторная реализация метода молекулярной динамики (численная схема второго порядка точности по временному шагу). Суть этого метода состоит в следующем. Общий вид функции Гамильтона для 3-D кристалла:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_{xi}^2}{2m_i} + \frac{p_{yi}^2}{2m_i} + \frac{p_{zi}^2}{2m_i} \right) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{k=i+1}^N U_{ik} + W(x_1, \dots, x_N), \quad (5)$$

где p_{xi}, p_{yi}, p_{zi} – компоненты импульса $\vec{p}_i$, N – число атомов в системе, а m_i – масса частицы i (в дальнейшем просто m_{at}).

Первое слагаемое – это кинетическая энергия атомов, второе – потенциальная энергия взаимодействия атомов между собой, а третье – описывает взаимодействие атомов с внешним полем. В рассматриваемом случае внешний потенциал взаимодействия примет достаточно простой вид:

$$W(x_1, \dots, x_N) = - \sum_j F_0 x_j + W_{surf}, \quad (6)$$

где F_0 – сила, действующая на левую грань кристалла (перпендикулярно плоскости YZ),

причем суммирование ведется по атомам левой грани, а W_{surf} определяется в (4).

Для численного расчета траекторий в пропагаторной реализации метода молекулярной динамики эволюция системы описывается не дифференциальными уравнениями Гамильтона, а с помощью классического пропагатора $\hat{U}(t)$, т. е.:

$$\vec{p}_i(t) = \hat{U}(t) \vec{p}_i(0), \quad (7)$$

$$\vec{r}_i(t) = \hat{U}(t) \vec{r}_i(0), \quad (8)$$

где $\hat{U}(t)$ следует понимать в смысле ряда

$$\hat{U}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n t^n}{n!} (i\hat{L})^n, \quad (9)$$

здесь $\hat{L}$ – оператор Лиувилля. Для вышеприведенной функции Гамильтона этот оператор имеет вид

$$i\hat{L} = \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial H}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial p_{xj}} + \frac{\partial H}{\partial y_j} \frac{\partial}{\partial p_{yj}} + \frac{\partial H}{\partial z_j} \frac{\partial}{\partial p_{zj}} \right) - \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial H}{\partial p_{xj}} \frac{\partial}{\partial x_j} + \frac{\partial H}{\partial p_{yj}} \frac{\partial}{\partial y_j} + \frac{\partial H}{\partial p_{zj}} \frac{\partial}{\partial z_j} \right), \quad (10)$$

где H – функция Гамильтона.

В этом случае обобщенные импульсы и координаты на $(k+1)$ -м временном слое определяются по следующим явным формулам:

$$p_{\xi i}^{k+1} = \sum_{n=0}^2 \frac{(-1)^n \tau^n}{n!} (i\hat{L}_k)^n p_{\xi i}^k, \quad (11)$$

$$\xi_i^{k+1} = \sum_{n=0}^2 \frac{(-1)^n \tau^n}{n!} (i\hat{L}_k)^n \xi_i^k, \quad (12)$$

где $\xi = x, y, z$.

В расчетах величина шага по времени τ подбиралась исходя из требований точности (в представленном исследовании он составлял 10^{-16} с), при этом величина ошибки в конце процесса оставалась в пределах 1 %. Для большей наглядности все нижеприведенные результаты относились к начальной температуре кристалла $T = 0$, К (когда все атомы в кристалле находились в положении равновесия). Более детальное описание потенциала и численной схемы можно найти в [1; 2].

Влияние массы атомов на зарождение и развитие детонации

Как уже упоминалось выше, численный эксперимент проводился с кристаллом, помещенным в адиабатическую оболочку, ограничивающую разлет продуктов реакции в плоскости YZ. Массы частиц в кристалле полагались равными $m_{at} = 60; 100; 180 \cdot 10^{-27}$ кг, тепловой эффект химической реакции $Q = 400 \cdot 10^{-21}$ Дж, а инициирование реакции осуществлялось при помощи постоянной силы F_0 , действующей на левую грань кристалла в течение временного интервала $\tau_c = 2 \cdot 10^{-13}$ с.

Для каждой из масс, было найдено пороговое значение силы необходимое для начала самоподдерживающейся детонации. Так, для массы $m_{at} = 60 \cdot 10^{-27}$ кг пороговое значение силы $F_0 = 20 \cdot 10^{-11}$ Н, для массы $m_{at} = 100 \cdot 10^{-27}$ кг – $F_0 = 26 \cdot 10^{-11}$ Н, для массы $m_{at} = 180 \cdot 10^{-27}$ кг – $F_0 = 35 \cdot 10^{-11}$ Н, т. е. увеличение массы молекулярных фрагментов приводит к уменьшению чувствительности рассматриваемого вещества. Все нижеприведенные расчеты проводились при силе $F_0 = 20,5 \cdot 10^{-11}$ Н для массы $m_{at} = 60 \cdot 10^{-27}$ кг, $F_0 = 26,5 \cdot 10^{-11}$ Н для $m_{at} = 100 \cdot 10^{-27}$ кг и $F_0 = 35,5 \cdot 10^{-11}$ Н для $m_{at} = 180 \cdot 10^{-27}$ кг.

Одной из основных характеристик детонационной волны является ее скорость. На рис. 2 приводятся зависимости положения фронта детонационной волны от времени для трех различных атомных масс. Видно, что для всех рассматриваемых значений массы атомов детонация является стационарной и распространяется с постоянной скоростью, большей скорости звука, причем увеличение массы приводит к уменьшению скорости детонации (суммарные результаты приводятся в табл. 1).

В качестве дополнительного доказательства стационарности рассматриваемых процессов может служить зависимость ширины зоны химической реакции от времени для атомной массы $m_{at} = 180 \cdot 10^{-27}$ кг (рис. 3). Из построений следует, что размер зоны химических превращений остается постоянным с точностью до флуктуаций, после выхода детонации на стационарный режим.

Для исследования на макроуровне процесса зарождения детонации в кристалле с тяжелыми атомами использовались такие макропараметры возмущенной области как внутримолекулярная энергия E_{MOL} , вращательная энергия молекул E_{ROT} , кинетическая энергия E_K и энергия центров масс молекул E_{CMOL} (рис. 4).

Таблица 1

Исследование влияния массы

Источник информации	Атомная масса, кг	Давление P_x , ГПа	Плотность ρ , кг/м ³	Скорость детонации D , км/с
Численный эксперимент	$60 \cdot 10^{-27}$	6,21	$2,3 \cdot 10^3$	3,8
Предсказания континуальной теории		6,49	$2,59 \cdot 10^3$	3,3
Численный эксперимент	$100 \cdot 10^{-27}$	6,29	$3,9 \cdot 10^3$	2,6
Предсказания континуальной теории		6,33	$4,31 \cdot 10^3$	2,51
Численный эксперимент	$180 \cdot 10^{-27}$	6,08	$6,6 \cdot 10^3$	1,92
Предсказания континуальной теории		6,01	$7,69 \cdot 10^3$	1,83

Из сравнительного анализа поведения энергетических макрохарактеристик для моделей с различными массами следует, что увеличение массы приводит к увеличению времени зарождения химической реакции при силовом воздействии, незначительно превышающем пороговое значение инициирования (все графические зависимости построены в одинаковом временном масштабе). Однако следует отметить, что качественное поведение характеристик совпадает. На основании зависимости E_{ROT} от времени можно заключить, что перед началом химической реакции в молекулярном кристалле происходит переход твердой фазы в жидкое состояние. Одновременно с увеличением E_{ROT} происходит рост остальных характеристик возмущенной области и после определенной временной задержки начинается химическая реакция.

Влияние теплового эффекта на зарождение и развитие детонации

Численный эксперимент проводился с кристаллом, помещенным в адиабатическую оболочку, ограничивающую разлет продуктов реакции в плоскости YZ. Массы частиц в кристалле полагались равными массе атома серебра $m_{at} = 179,079 \cdot 10^{-27}$ кг. Была проведена серия численных экспериментов, в которых тепловой эффект химической реакции изменялся в широком диапазоне значений: $Q = 300 \div 1602,19 \cdot 10^{-21}$ Дж. Все исследования были выполнены для инициирующей силы $F_0 = 35 \cdot 10^{-11}$ Н. Как уже упоминалось ранее, одной из основных характеристик детонационной волны является ее скорость. На рис. 5 приводятся зависимости положения

фронта детонационной волны от времени для трех различных Q .

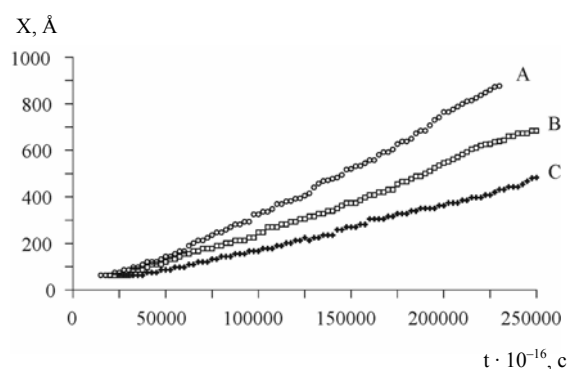


Рис. 2. Зависимость положения фронта детонационной волны от времени: A – масса атома, $m_{at} = 60 \cdot 10^{-27}$ кг; B – $m_{at} = 100 \cdot 10^{-27}$ кг; C – $m_{at} = 180 \cdot 10^{-27}$ кг

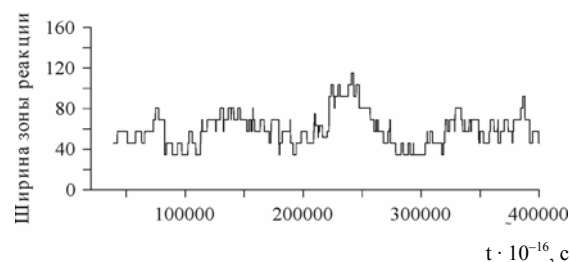


Рис. 3. Ширина зоны химической реакции (Å) как функция времени. $m_{at} = 180 \cdot 10^{-27}$ кг

Для всех рассматриваемых значений теплового эффекта детонация начинается в один и тот же момент времени, является стационарной и распространяется с постоянной скоростью, большей скорости звука, причем уменьшение Q приводит к уменьшению скорости детонации (суммарные результаты приводятся в табл. 2).

Таблица 2

Исследование влияния теплового эффекта химической реакции

Источник информации	Тепловой эффект Q , Дж	Давление P_x , ГПа	Плотность ρ , кг/м ³	Скорость детонации D , км/с
Численный эксперимент	$300 \cdot 10^{-21}$	4,345	$6,723 \cdot 10^3$	1,79
Предсказания континуальной теории		4,919	$7,685 \cdot 10^3$	1,654
Численный эксперимент	$680,5 \cdot 10^{-21}$	11,117	$6,712 \cdot 10^3$	2,469
Предсказания континуальной теории		11,225	$7,72 \cdot 10^3$	2,491
Численный эксперимент	$900 \cdot 10^{-21}$	14,92	$6,79 \cdot 10^3$	3,019
Предсказания континуальной теории		15,023	$7,72 \cdot 10^3$	2,882
Численный эксперимент	$1100 \cdot 10^{-21}$	18,693	$6,518 \cdot 10^3$	3,416
Предсказания континуальной теории		18,615	$7,72 \cdot 10^3$	3,208
Численный эксперимент	$1602,19 \cdot 10^{-21}$	27,83	$7,0 \cdot 10^3$	4,173
Предсказания континуальной теории		28,212	$7,72 \cdot 10^3$	3,95

Для изучения состояния молекулярного кристалла в ударном фронте детонационной волны, а также для определения связи между этим состоянием и величиной теплового эффекта Q , использовалась методология, описанная в [1]. На расстоянии $460,12 \text{ \AA}$ от левой грани кристалла помещалась контрольная мезоячейка, в которой проводилось наблюдение за изменениями таких энергетических параметров, как колебательная энергия E_{MOL} и вращательная энергия E_{ROT} с течением времени. Для сравнения на рис. 6 приводятся результаты численных экспериментов для трех значений теплового эффекта. Из поведения энергетических зависимостей следует, что с уменьшением Q ширина ударного фронта увеличивается. Если для $Q = 1602,19 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$ ширина фронта составляет $\sim 3 \cdot 10^{-13} \text{ с}$, то для $Q = 680,5 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$ — $\sim 8 \cdot 10^{-13}$, а для $Q = 400 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$ — $\sim 3 \cdot 10^{-12} \text{ с}$.

Для этой же ячейки на рис. 7 представлены зависимости химического состава и двух компонент кинетической температуры (T_x , T_y) от времени.

Видно, что в зоне химической реакции отсутствует термодинамическое равновесие. В первую очередь происходит рост поступательной температуры T_x , который опережает по времени рост T_y , а само значение T_x превышает величину T_y . После завершения химических реакций происходит выравнивание значений компонентов кинетической температуры за счет перераспре-

деления энергии между всеми поступательными степенями свободы.

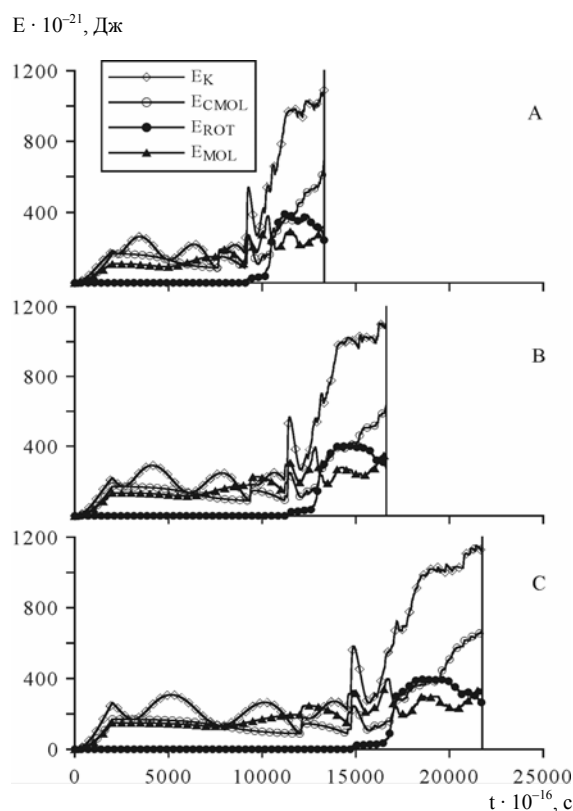


Рис. 4. Зависимость энергетических макропараметров возмущенной области кристалла от времени:

A — масса атома $m_{at} = 60 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$;

B — $m_{at} = 100 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$; C — $m_{at} = 180 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$.

Прямая вертикальная линия, на каждом из графиков, обозначает начало химической реакции

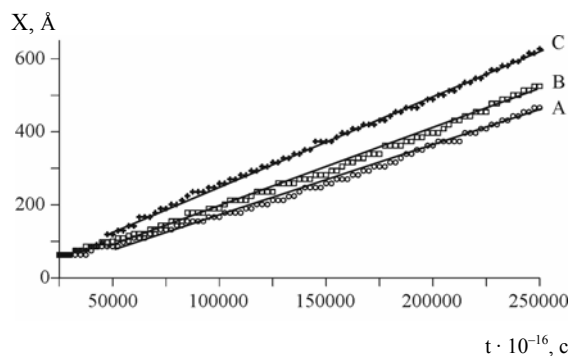


Рис. 5. Зависимость положения фронта детонационной волны от времени: A – тепловой эффект химической реакции $Q = 300 \cdot 10^{-21}$ Дж; B – $Q = 400 \cdot 10^{-21}$ Дж; C – $Q = 680,5 \cdot 10^{-21}$ Дж

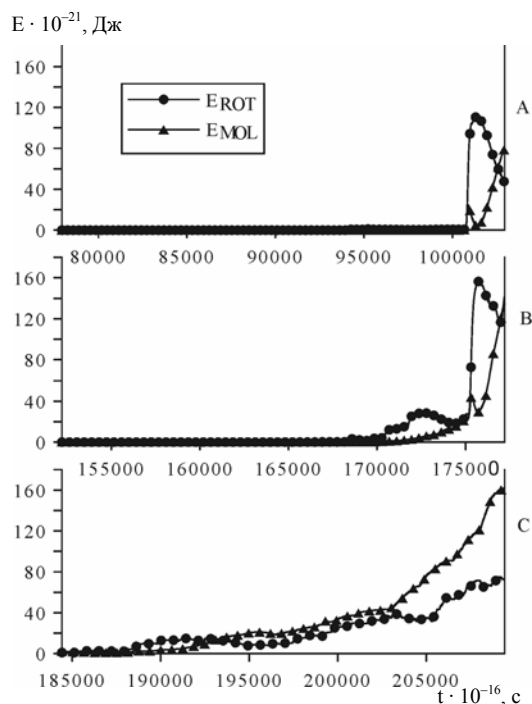


Рис. 6. Зависимость энергетических макропараметров контрольной мезоячейки от времени: A – тепловой эффект химической реакции $Q = 1602,19 \cdot 10^{-21}$ Дж; B – $Q = 680,5 \cdot 10^{-21}$ Дж; C – $Q = 400 \cdot 10^{-21}$ Дж. Прямая вертикальная линия обозначает начало химической реакции (A – $t = 102,939 \cdot 10^{-13}$ с; B – $t = 177,209 \cdot 10^{-13}$ с; C – $t = 209,428 \cdot 10^{-13}$ с).

Все зависимости приводятся в одинаковом временном масштабе

Профили давления, трех компонент кинетической температуры, а также распределение числа непрореагировавших молекул по пространству в фиксированный момент времени приводятся на рис. 8. Представленные зависимости также подтверждают факт сильной неравновесности во фронте детонационной волны. Подобные закономерности были получены ранее при исследовании

распространения ударных волн в жидких и конденсированных средах [4].

Из представленных на рис. 7, 8 зависимостей также видно, что максимальные значения характеристик детонационной волны достигаются в области с высоким содержанием прореагировавших молекул.

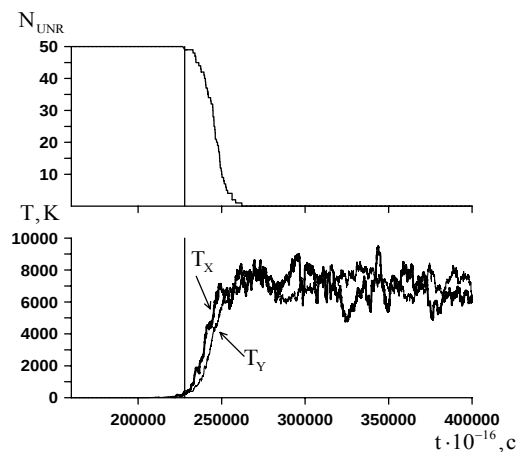


Рис. 7. Изменение химического состава (числа непрореагировавших молекул) и температуры с течением времени в контрольной мезоячейке. Прямая вертикальная линия соответствует началу химической реакции. Тепловой эффект химической реакции $Q = 300 \cdot 10^{-21}$ Дж

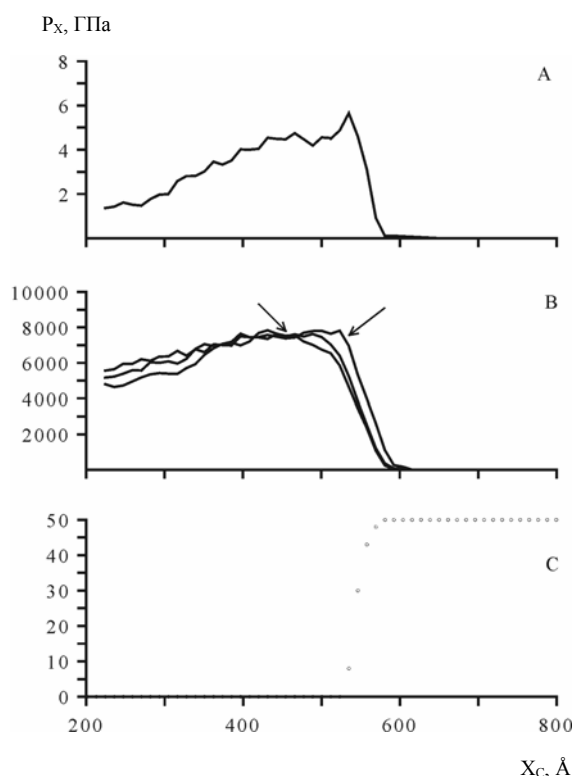


Рис. 8. Распределение давления (A), температуры (B) и числа непрореагировавших молекул (C) в кристалле (x_c – координаты центров масс мезоячеек) для момента времени $t = 300 \cdot 10^{-13}$ с. Тепловой эффект химической реакции $Q = 300 \cdot 10^{-21}$ Дж

Проверка основных соотношений континуальной теории детонации

Как известно, уравнения сохранения массы, импульса и энергии в стационарной одномерной форме записи (соотношений Гюгониио) не являются достаточными для однозначного определения скорости детонационной волны.

В рамках континуальной механики требуется привлечение дополнительного условия отбора скоростей (условие Чепмена–Жуге), суть которого состоит в том, что из набора возможных скоростей детонации только минимальная скорость (условие касания прямой Рэлея–Михельсона детонационной адиабаты) соответствует нормальному режиму [4; 5]. В связи с этим значительный интерес представляет получение на основе молекулярно-динамического моделирования условия Чепмена–Жуге как следствия законов динамики движения частиц.

Первоначально для определения параметров Чепмена–Жуге использовались основные положения континуальной теории детонации. Уравнение состояния продуктов реакции в настоящей работе определялось по методике, аналогичной описанной в [6]. Так как в рассматриваемом численном эксперименте продуктом детонации является одноатомный газ, для построения уравнения состояния была предложена следующая физическая система. Система атомов помещалась в кубический резервуар, стенки которого моделировались при помощи отталкивательной ветви потенциала Леннарда–Джонса. В начальный момент времени задание импульсов всех атомов осуществлялось при помощи метода Монте–Карло при определенной температуре, а затем система свободно релаксировала к положению равновесия в течение интервала времени 10^{-11} с. Изменяя размер резервуара и начальную температуру системы в широком диапазоне значений, можно получить термодинамические характеристики продуктов реакции (набор давлений P и удельных внутренних энергий ϵ).

На рис. 9 и 10 приводятся зависимости удельной внутренней энергии ϵ и, соответственно, давления от температуры для различных удельных объемов (на примере кристалла с массой атома $m_{at} = 180 \cdot 10^{-27}$ кг и тепловым эффектом химической реакции $Q = 400 \cdot 10^{-21}$ Дж). Представленные наборы точечных зависимостей интерполируются полиномами первой степени.

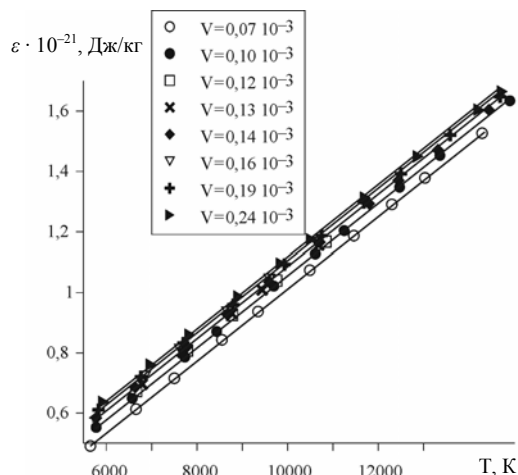


Рис. 9. Зависимость удельной внутренней энергии от температуры для различных значений удельного объема ($\bar{V}$, $\text{м}^3/\text{кг}$)

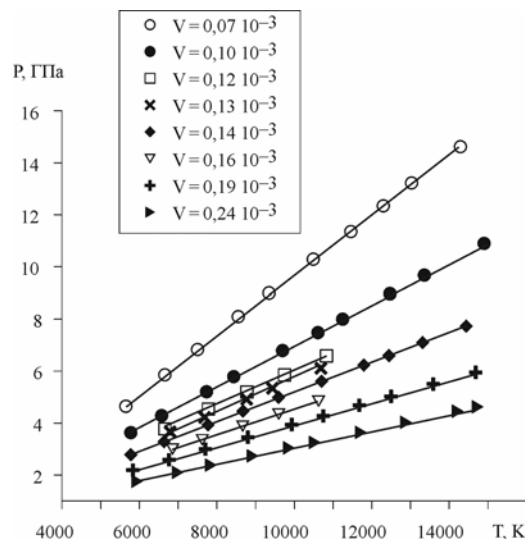


Рис. 10. Зависимость давления от температуры для различных значений удельного объема ($\bar{V}$, $\text{м}^3/\text{кг}$)

Используя выражение для функции Гюгониио $h(T, \bar{V}) = \epsilon - \epsilon_0 - 1/2(P + P_0)(\bar{V}_0 - \bar{V})$, на основе набора давлений и удельных внутренних энергий можем также построить зависимости $h(T, \bar{V})$ от температуры для различных значений удельного объема (рис. 11). Температуры Гюгониио T_H – это температуры, при которых функция Гюгониио $h(T, \bar{V})$ обращается в ноль для различных значений удельных объемов. Используя уравнения интерполирующих прямых, определяем температуры T_H , как пересечение соответствующих прямых с горизонтальной линией, которая соответствует $h(T, \bar{V}) = 0$ (см. рис. 11). Соответствующие каждому T_H значение давления Гюгониио P_H определяется для каждого удельного объема, используя линейные зависимости дав-

ления от температуры (см. рис. 10), что позволяет построить детонационную адиабату (рис. 12). Точечная зависимость полученных давлений P_H от $\tilde{V}$ (кружки на рис. 12) интерполируется полиномом пятой степени (сплошная линия на рис. 12).

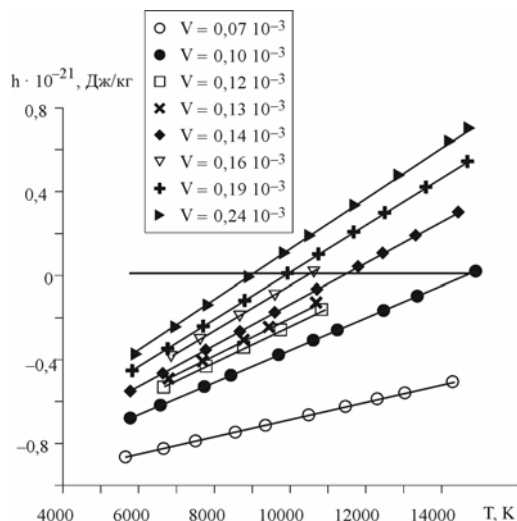


Рис. 11. Зависимость функции Гюгонио от температуры для различных значений удельного объема ($\tilde{V}$, м³/кг)

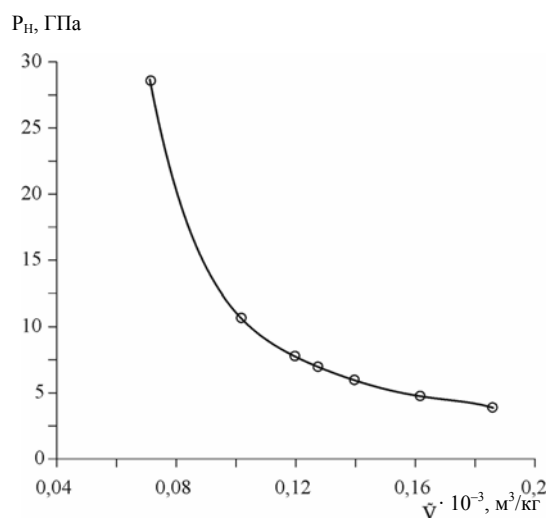


Рис. 12. Зависимость давления Гюгонио от удельного объема

При помощи уравнения прямой Рэлея–Михельсона $\rho_0^2 D^2 = (P - P_0) / (\tilde{V}_0 - \tilde{V})$ можно определить скорости детонации как функции от удельных объемов. На рис. 13 кружками обозначены соответствующие скорости детонации, а сплошная линия является интерполирующим полиномом четвертой степени.

Скорость Чепмена–Жуге – это минимальная скорость детонации, соответствующая набору давлений и удельных объе-

мов Гюгонио. Анализ полинома дает следующее значение скорости детонации $D_{ЧЖ} = 1,94$ км/с. Соответствующее данному удельному объему, давление в точке Чепмена–Жуге $P_{ЧЖ} = 6,75$ ГПа определяется при помощи детонационной адиабаты (см. рис. 12).

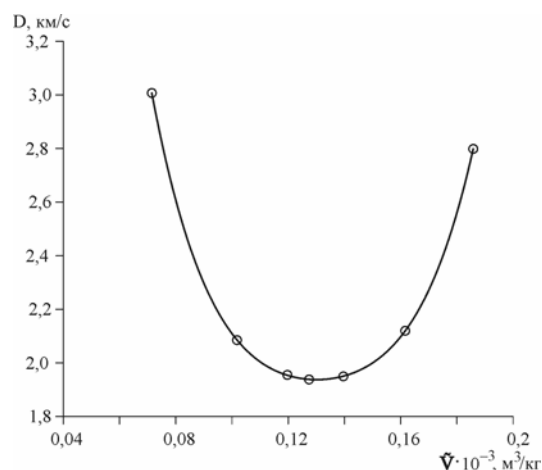


Рис. 13. Зависимость скорости детонации от удельного объема

Результаты применения описанной выше методологии определения термодинамических параметров продуктов детонации и параметров Чепмена–Жуге к кристаллам с различными массами атомов приводятся в табл. 1, а к кристаллам с различными значениями теплового эффекта – в табл. 2.

Полученные выше результаты были определены в рамках континуальной теории детонации. Второй этап сравнения состоял в определении всех этих параметров при помощи прямых численных расчетов, основанных на полной информации о системе на микроуровне. Согласно определению механики сплошных сред, в точке Чепмена–Жуге все химические реакции должны полностью закончиться и должно наступить локальное термодинамическое равновесие [4; 5]. Для определения положения этой точки в кристалле была использована методика, описанная в работе [3]. Через каждые 50 временных шагов проводился мезоанализ во всей расчетной области и по полученному химическому составу определялась первая ячейка за зоной химической реакции, где молекулы полностью прореагировали. В этой мезоячейке определялись такие параметры, как массовая скорость, давление, энтропия и плотность, которые

сравнивались с предсказанными континуальной теорией детонации величинами. В качестве примера на рис. 14 приводятся результаты моделирования для массы атома $m_{at} = 180 \cdot 10^{-27}$ кг. Из представленных зависимостей следует, что через определенное время после начала химической реакции термодинамические характеристики выходят на асимптотику, а затем флуктуируют около своих средних значений. Средние значения давления, плотности в точке Чепмена–Жуге, а также скорости детонации для всех рассматриваемых значений атомной массы и теплового эффекта приводятся в табл. 1 и 2 соответственно.

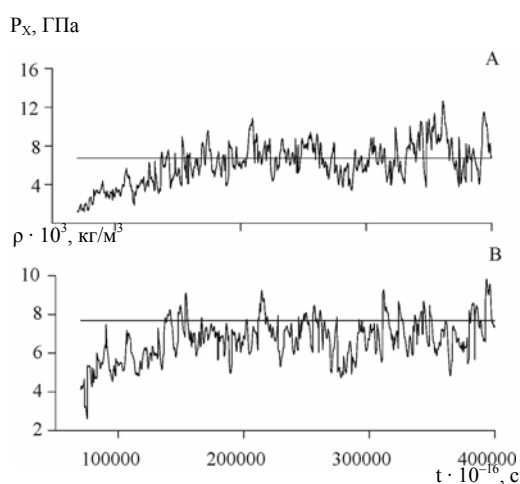


Рис. 14. Зависимость давления (А) и плотности (В) от времени в точке Чепмена–Жуге. Прямая горизонтальная линия соответствует теоретически найденным параметрам Чепмена–Жуге. Атомная масса $m_{at} = 180 \cdot 10^{-27}$ кг

Заключение

Основные выводы представленной работы можно сформулировать следующим образом.

Увеличение массы атомов при постоянной величине теплового эффекта химической реакции приводит к уменьшению чувствительности вещества и увеличению времени первоначального зарождения химической реакции, однако при этом сохраняется качественная картина зарождения химиче-

ской реакции. Увеличение массы молекулярных продуктов также приводит к уменьшению амплитуды энергетических характеристик возмущенной области и скорости детонации.

Уменьшение величины теплового эффекта химической реакции при постоянной массе атомов приводит к уменьшению амплитуды энергетических характеристик возмущенной области и скорости детонации, однако никак не сказывается на чувствительности вещества и на картине первоначального зарождения детонации.

Сравнение результатов молекулярно-динамического моделирования с предсказаниями континуальной теории детонации дает хорошие результаты, как по скорости детонации, так и по термодинамическим параметрам в точке Чепмена–Жуге.

Список литературы

1. Fomin V. M., Golovnev I. F., Utkin A. V. Relation between the atomistic picture and continuum mechanics description of detonating solid-state explosives // *Shock Waves*. 2003. Vol. 13. No. 2. P. 155–165.
2. Utkin A. V., Golovnev I. F., Fomin V. M. Molecular-dynamics simulation of processes in 3-D solid explosives // *Materials Physics and Mechanics*. 2004. Vol. 7. P. 54–60.
3. Utkin A. V., Golovnev I. F., Fomin V. M. Molecular-dynamic study of detonation in a diatomic molecular crystal // *Computational Materials Science*. 2006. Vol. 36. P. 234–237.
4. Зельдович Я. Б., Компанеев А. С. Теория детонации. М.: Наука, 1955. 268 с.
5. Станюкович К. П. Физика взрыва. М.: Наука, 1975. 703 с.
6. Rice B. M., Mattson W., Grosh J. et al. Molecular-dynamics study of detonation. I. A comparison with hydrodynamic predictions // *Phys. Rev. E*. 1996. Vol. 53. P. 611–622.

Материал поступил в редколлегию 16.04.2007

В. С. Корниевская, А. И. Круппа, Т. В. ЛёшинаИнститут химической кинетики и горения СО РАН
ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090, Россия**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЙ БЛИЖАЙШИХ ОКРУЖЕНИЙ
НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ РАДИКАЛОВ МОДЕЛЬНОГО
ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА
N-АЦИЛ-АНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДАМИ ^1H ЯМР И ХПЯ**

Методами ЯМР спектроскопии и ХПЯ исследовано влияние среды различной организации на фотораспад метилового эфира N-ацил-антраниловой кислоты (МАЗ). Установлено как комплексообразование МАЗ с бета-циклодекстрином, так и солюбилизация в различных мицеллах (CTAB, SDS и Triton X100). Показано, что выбор среды очень влияет на фотохимию молекулы эфира.

Введение

В растворах наряду с гомогенными существуют и организованные среды. Известно много супрамолекулярных структур, которые могут создавать организованную среду в водных растворах. В качестве организации среды могут использоваться: циклодекстрины, мицеллы, жидкие кристаллы, каликсарены, циклофаны и др. [1–3]. В настоящей работе мы уделим внимание организованной (β -циклодекстрин) и самоорганизованной (мицеллы) средам.

Циклодекстрины представляют собой циклические олигосахариды, которые имеют гидрофобную полость, за счет чего могут образовывать комплексы включения [4]. Считается, что при образовании комплекса включения типа «хозяин-гость», молекула подходящего размера – «гость» частично или полностью внедряется в полость другой большей молекулы – «хозяина», и часто между «гостями и хозяевами» нет каких-либо взаимодействий, кроме ван-дер-ваальсовых. Такое комплексообразование заметно изменяет свойства многих органических включенных соединений [2].

Мицеллы – это динамические наноструктуры поверхностно активных молекул. Уникальность данной среды связана с процессом солюбилизации, т. е. со способностью растворять большое множество молекул за счет образования гидрофобной среды внутри мицелл [5–7]. Одной из важных характеристик мицеллярных растворов явля-

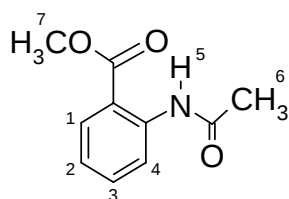
ется критическая концентрация мицеллообразования – ККМ, которая для каждой из мицелл своя. Также в случае с мицеллами: размер, стабильность и заряд молекул играют важную роль в процессе солюбилизации [7]. Известно, что заряд мицелл очень влияет на локализацию молекул, солюбилизированных в мицелле [5; 7].

Одной из фундаментальных особенностей организованных систем является изменение реакционной способности соединений в том или ином организованном окружении по сравнению с гомогенным раствором.

Отметим, что в литературе опубликовано много работ, посвященных исследованию организованных сред и их влияния на органические молекулы, разными физико-химическими методами. Например, влияние среды может быть определено по изменению выходов продуктов реакции в присутствии и отсутствии циклодекстрина [8]. Наряду с вышеизложенными методами используются флуоресцентные метки, которые очень чувствительны к окружению [9]. Имеются также данные и о применении методов спиновой химии, а именно ХПЭ, ХПЯ [10; 11]. Так, с помощью времязрешенного метода ХПЯ было подробно изучено влияние комплексообразования с β -циклодекстрином на фотолиз различных органических соединений [11; 12]. В данной работе используется совокупность физико-химических методов для анализа супрамолекулярных структур, в первую очередь –

ЯМР как наиболее адекватный метод при исследовании процессов организации среды. Метод ХПЯ как весьма продуктивный при исследовании радикальных процессов [13] применялся, в совокупности с другими методами для детального исследования, как структуры мицелл [14], так и их влияния на реакционную способность солюбилизованных соединений [15].

В настоящей работе исследовалось влияние ближайшего окружения молекул метилового эфира N-ацил-антраниловой кислоты (МАЗ) на его реакционную способность в процессе фотораспада.



МАЗ

В частности, изучается влияние ближайшего окружения МАЗ на химические сдвиги и изменение ХПЯ на ароматических протонах эфира при образовании супрамолекулярных структур. Исследованы влияние комплексов включения с β -циклодекстрином и солюбилизации в мицеллах трех известных видов: катионной – цетил N,N,N-триметиламмоний бромида (СТАВ), анионной – додецил сульфата натрия (SDS) и незаряженной Тритон X-100.

Экспериментальная часть

Химические реактивы. Дейтерированные растворители: D_2O (99,9 % D), CD_3OD (99,5 % D), циклогексан- d_{12} (99,5 % D) (все Aldrich) использовались без предварительной очистки. Ацетонитрил (CD_3CN) (99,8 % D) (Izotop) предварительно перегонялся над P_2O_5 для удаления остаточной воды и различных примесей. β -циклодекстрин (ЦД) (min 98 %, Sigma-Aldrich). SDS использовался перекристаллизованный. Тритон X-100 (TX-100) и СТАВ использовались без предварительной очистки. Метилловый эфир N-ацил-антраниловой кислоты (МАЗ) был любезно предоставлен профессором Салахутдиновым (НИОХ СО РАН, Новосибирск). В исследовании использовались как индивидуальные растворители, так и смесь D_2O и CD_3OD с различной объемной долей воды (ϕ).

Экспериментальные методы и оборудование. Все ЯМР эксперименты (включая фото-ХПЯ) проводились на ЯМР спектрометре Bruker DPX200, оснащенном фотодатчиком и температурной приставкой. В качестве источника света использовался эксимерный лазер Lambda Physik EMG101 (XeCl, 308 nm, 100 mJ). Коэффициент передачи энергии от лазера к образцу для нашей экспериментальной установки находится в районе 25 %. Эксперименты по фото-ХПЯ проводились при комнатной температуре. Для регистрации фото-ХПЯ использовался квазистационарный вариант [16] импульсной последовательности.

Приготовление образцов. Концентрация МАЗ в экспериментах составляла 1 мМ. В случае исследования фотоллиза МАЗ в присутствии TX-100 и СТАВ, концентрация МАЗ составляла $5 \cdot 10^{-4}$ М. Приготовление растворов SDS и МАЗ проходило по следующей схеме: вначале SDS нужной концентрации растворяли в D_2O . Предварительно разбавив МАЗ в CD_3OD , мы добавляли его в полученный вводный раствор SDS. Концентрация SDS варьировалась от 4 мМ до 10^{-1} М. В случае мицелл, в частности SDS, равновесие устанавливается долго, поэтому растворы перемешивались на магнитной мешалке в течение 17–20 ч. Для ситуации с двумя другими мицеллами процедура приготовления образцов была похожая. Только МАЗ, как и TX-100, СТАВ, были предварительно разбавлены в смеси растворителей: $D_2O : CD_3OD$ с $\phi = 0,8$. Концентрация TX-100 и СТАВ изменялась от 0,2 до 20 мМ. В случае приготовления растворов ЦД и МАЗ концентрация ЦД варьировалась от 0 до 10 мМ. В качестве растворителя использовалась D_2O , при этом МАЗ был предварительно разбавлен в CD_3OD . Выбор такого растворителя был связан с большей вероятностью образования комплекса включения. Так же для установления равновесия растворы с ЦД нагревались до 50 °C и перемешивались на магнитной мешалке в течение 2–3 ч. В случае применения метода ХПЯ все образцы в стандартных 5 мм ЯМР ампулах облучались прямо в датчике ЯМР спектрометра. Для удаления кислорода, образцы продувались аргоном в течение 15 мин непосредственно перед экспериментом.

Квантово-химические расчеты. Для оценки знаков констант сверхтонкого взаи-

модействия радикального интермедиата использовался метод AM1 (UHF) из пакета HyperChem v. 7 (Hypercube Inc.).

Результаты и обсуждения

Исследование фотолиза МА3. Было обнаружено, что спектры ЯМР МА3 существенно меняются в зависимости от используемой среды. На рис. 1 представлены спектры ЯМР ароматических протонов МА3 в различных растворителях.

Как видно из рис. 1, при переходе от ацетонитрила к метанолу и при увеличении содержания воды в смесях происходит существенная перестройка спектра ЯМР: сужение диапазона химических сдвигов ароматических протонов МА3. Так, сигнал от амидного протона H(5), в районе 10,8 м. д. (рис. 1, *e*), однозначно указывает на существование в молекуле МА3 внутримолекулярной водородной связи между NH и кислородом карбоксильной группы, с образованием энергетически выгодного шестичленного цикла. Хорошо видно, что внутримолекулярная водородная связь наблюдается только в ацетонитриле и не регистрируется в других используемых растворителях. В остальных растворителях этот сигнал, по-видимому, не проявляется из-за участия NH группы в обменных процессах с гидроксильными протонами метанола и протонами воды. С другой стороны, наблюдаемое сужение диапазона химических сдвигов ароматических протонов МА3 при увеличении содержания воды в растворе свидетельствует об изменении распределения электронной плотности в ароматическом кольце. По нашему мнению, эти изменения связаны со смещением равновесия в сторону структуры МА3, в которой внутримолекулярная водородная связь заменяется на межмолекулярную с молекулами растворителя при переходе к метанолу и при увеличении концентрации воды. Аналогичные заключения делались ранее в литературе при исследовании фотофизических свойств родственных соединений — 2-аминоацетофенона и его производных [17]. В работе [17] было показано, что именно замена внутримолекулярной водородной связи на межмолекулярную ответственна за изменения в фотофизических свойствах молекул. Это позволяет предположить, что изменение в характере водородной связи может влиять и на фотохимическое поведение МА3.

На самом деле, наряду с изменениями в спектре ЯМР, также наблюдается изменение в реакционной способности МА3 в процессе фотораспада. Так, при облучении растворов МА3 в ацетонитриле и циклогексане не удается зарегистрировать ни поляризации, ни образования продуктов реакции, тогда как в водно-метанольных смесях наблюдается химическая поляризация ядер, что свидетельствует о радикальном распаде МА3. На рис. 2 представлены спектры фото-ХПЯ в смесях воды и метанола.

Основной особенностью данного спектра является наличие поляризации как на ароматических протонах, так и на протонах, соответствующих протонам ацильной группы. Основная поляризация в области ароматических протонов регистрируется на исходном соединении, интенсивность которой, как видно из рис. 2, существенно зависит от используемого растворителя. При

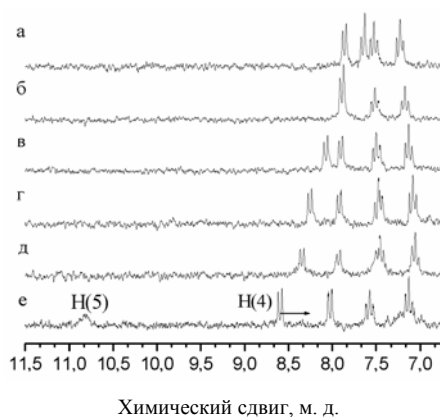


Рис. 1. ^1H NMR спектры ароматических протонов МА3 (1 мМ) в водно-метанольных смесях с различными объемными долями D_2O (ϕ):
a – 0,8; *б* – 0,5; *в* – 0,3; *г* – 0,1; *д* – 0;
e – в ацетонитриле- d_3

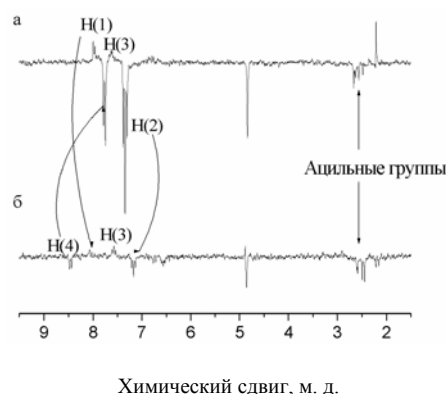
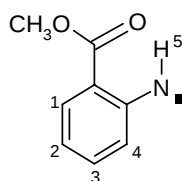


Рис. 2. ^1H фото-ХПЯ спектры МА3 (1 мМ):
a – в смеси вода / метанол $\phi_{\text{D}_2\text{O}} = 0,8$;
б – метанол $\phi_{\text{D}_2\text{O}} = 0$

этом наличие нескольких различных поляризованных продуктов, содержащих ацильный фрагмент, свидетельствует о гомогенном распаде МАЗ в реакции фоторадиационного распада. Партнером ацильного радикала по радикальной паре, скорее всего, является радикал MAR, образующийся при фотораспаде МАЗ.



MAR

Для анализа поляризации необходимо знание магнитно-резонансных параметров радикалов в паре. Если для ацильного радикала эти параметры хорошо известны [18], то для радикала MAR данная информация отсутствует. Однако в литературе есть данные о параметрах спектра ЭПР родственного 2-(карбоксифенил) аминильного радикала, который отличается от обсуждаемого MAR отсутствием эфирной метильной группы. По нашему мнению, наличие такой группы в MAR не может существенно влиять на распределение спиновой плотности в ароматическом кольце и дает возможность сравнить наблюдаемую поляризацию с имеющимися в литературе данными. Величины констант СТБ 2-(карбоксифенил) аминильного радикала в различных положениях ароматического кольца: $a(1) = 0,210$ мТ, $a(2) = 0,811$ мТ, $a(3) = 0,182$ мТ и $a(4) = 0,627$ мТ [19]. В соответствии с теорией наблюдаемое соотношение интенсивностей ХПЯ различных протонов должно быть близко к соотношению их констант СТБ. Таким образом, при участии в реакции радикала MAR ожидаемое соотношение интенсивностей поляризации 1,15 : 4,45 : 1 : 3,44, что близко к экспериментально наблюдаемому соотношению 1,4 : 6,8 : 1 : 3,4 для позиций с 1 по 4 соответственно. Следовательно, предположения об участии в реакции радикала MAR являются вполне обоснованными. Однако поляризация определяется не только величиной константы СТБ, но и ее знаком. Так как обычные экспериментальные методы не несут информации о знаке констант СТБ, то они были оценены с помощью полуэмпирических квантово-химических расчетов (AM1 UHF). Ниже представлены рассчитанные знаки СТБ

протонов радикала MAR и экспериментальные знаки поляризации соответствующих протонов на исходном МАЗ:

Положение	1	2	3	4
Знак СТБ	+	–	+	–
Знак ХПЯ	+	–	+	–

Отсюда видно, что знаки ХПЯ на исходном МАЗ соответствуют распределению спиновой плотности в аминильном радикале MAR. g -Фактор ацильного радикала $g(\text{CH}_3\text{CO}) = 2,0005$ [18], тогда как для MAR он также неизвестен, однако для родственного 2-(карбоксифенил) аминильного радикала он равен 2,00345 [19]. Присутствие дополнительной метильной группы в MAR не может существенно изменить значение этого g -фактора. В соответствии с существующими правилами для анализа ХПЯ (правилами Каптейна) знак поляризации Γ для каждого протона определяется следующим образом [20; 21]:

$$\Gamma = \mu \cdot \epsilon \cdot \Delta g \cdot a,$$

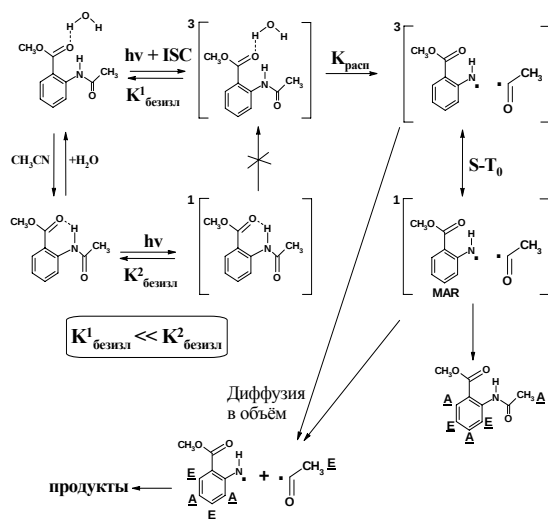
где a – знак константы СТБ соответствующего протона; Δg – разница g -факторов радикалов в паре; $\epsilon > 0$ для продукта геминальной рекомбинации и $\epsilon < 0$ для внеклеточных продуктов; μ – мультиплетность предшественника радикальной пары. Анализ показывает, что экспериментальные знаки поляризации на исходном МАЗ соответствуют фотораспаду из триплетного состояния.

Как было показано выше, при использовании в качестве растворителя апротонного ацетонитрила в спектре ЯМР по наличию резонанса Н(5) регистрируются внутримолекулярная водородная связь и полное отсутствие поляризации (а также и продуктов фотораспада). С другой стороны увеличение содержания воды в водно-метанольных смесях в равной мере приводит как к изменению химических сдвигов ароматических протонов, так и к увеличению интенсивности ХПЯ в реакции фотораспада (рис. 3).

Такое изменение химических сдвигов при увеличении концентрации воды является дополнительным подтверждением того, что характер водородной связи в молекуле МАЗ полностью определяет ее реакционную способность в реакции фотораспада. Этот вывод находится в полном соответ-

вии с данными по фотофизическому поведению родственного 2-аминоацетофенона и его производных (в том числе и 2-ацетида-ацетофенон) в зависимости от растворителя [17]. В работе [17] обнаружено, что в апротонных растворителях безизлучательная дезактивация возбужденных состояний 2-аминоацетофенона происходит крайне быстро, препятствуя любым фотохимическим превращениям. При переходе к протонным растворителям скорость безизлучательной дезактивации существенно замедляется, наибольшее замедление наблюдается при использовании дейтерированных протонных растворителей. Там же убедительно показано, что данное замедление связано именно с трансформацией водородной связи с внутримолекулярной на межмолекулярную.

Механизм фотолиза, непротворечно описывающий наблюдаемую поляризацию, может быть представлен следующим образом:



Согласно данной схеме молекула МАЗ с внутримолекулярной водородной связью не подвергается фотораспаду. Увеличение концентрации воды приводит к сдвигу равновесия в сторону структуры МАЗ без внутримолекулярной водородной связи, что облегчает фотораспад возбужденной молекулы с образованием пары ацильного и MAR радикалов. В процессе геминальной рекомбинации образуется поляризованный МАЗ. Радикалы, избежавшие геминальной рекомбинации, образуют в объемных процессах набор продуктов, отличных от исходного МАЗ. Фактически рассматриваемая реакция является процессом, известным в литературе как фотоперегруппировка, по Фрису [22], однако в нашем случае чувствительной стадией является первичный фотораспад, а не присоеди-

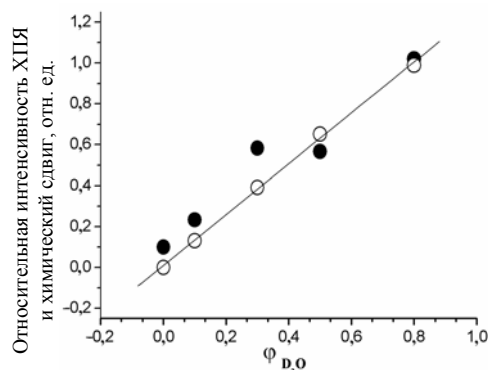


Рис. 3. Зависимость относительной ХПЯ интенсивности протона Н(4) молекулы МАЗ (●) и его относительный химический сдвиг (○) от объемной доли воды ϕ в смеси вода / метанол

нение ацильного радикала в радикалу MAR по различным положениям ароматического кольца.

Таким образом, вышеописанная чувствительность к среде ЯМР спектров и фотолиза МАЗ позволяет использовать МАЗ как пробник на ближайшее окружение. Поэтому следующими шагами будет изучение влияния хорошо известных организованных сред (ЦД, мицелл) как на изменение ближайшего окружения МАЗ, так и на эффективность его фотораспада.

Исследование комплексообразования. Одной из особенностей, возникающих при исследовании реакций в присутствии ЦД, является возможность вовлечения молекулы «гостя» во внутреннюю полость ЦД, с образованием комплексов включения типа «хозяин-гость». На рис. 4 показаны спектры ЯМР ароматических протонов МАЗ при различных концентрациях ЦД.

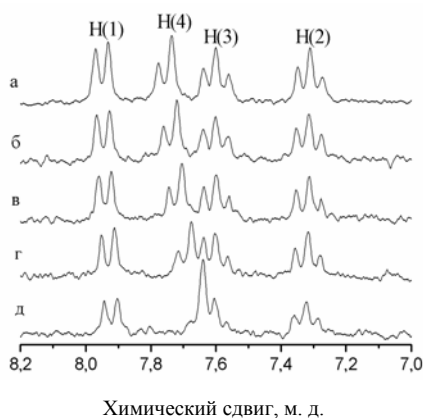


Рис. 4. ^1H ЯМР спектры ароматических протонов МАЗ (1 мМ) при различных концентрациях ЦД в воде: а – 10 мМ; б – 8 мМ; в – 6 мМ; г – 3 мМ; д – 0 мМ

Из рис. 4 видно, что H(4) ароматические протоны МАЗ сдвигаются в слабое поле при увеличении концентрации ЦД, что, как было показано выше, свидетельствует об изменении ближайшего окружения МАЗ. Из рис. 5 также видно, что в присутствии МАЗ протоны ЦД Н(3) сдвигаются в слабое поле (на +0,03 м. д.) и Н(5) – в сильное поле (на –0,02 м. д.).

Протоны ЦД Н(2) и Н(4) сдвигаются слабо, менее 0,005 м. д. Оба этих факта свидетельствуют об образовании комплекса включения, так как, с одной стороны, изменения

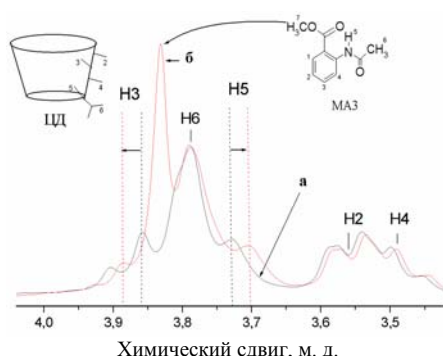


Рис. 5. ^1H ЯМР спектры протонов ЦД (1 мМ) в воде: а – в отсутствии МАЗ; б – в присутствии МАЗ (4 мМ)

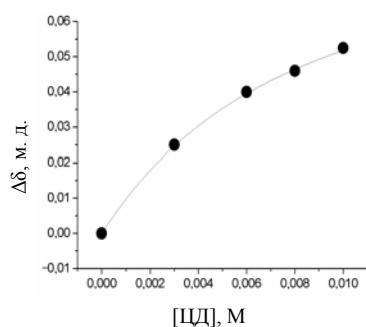


Рис. 6. Зависимость изменения химического сдвига ароматического протона [МАЗ] = 1 мМ в Н(4) положении от концентрации ЦД (●); сплошной линией показано наилучшее соответствие с расчетом

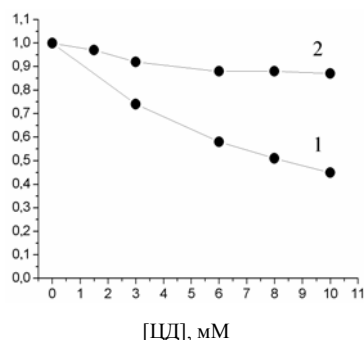


Рис. 7. Зависимости мольной доли свободных молекул МАЗ (1) и интегральной интенсивности ХПЯ Н(4) ароматических протонов (2) от концентрации ЦД

в спектре ЯМР МАЗ отвечают уменьшению содержания воды в ближайшем окружении молекулы эфира (ср. рис. 4 и 1). С другой стороны, существенное изменение химических сдвигов протонов ЦД в Н(3) и Н(5), локализованных внутри катушки ЦД (см. рис. 4), свидетельствует о внедрении в полость молекулы, отличной от молекулы растворителя [23]. С целью определения константы стойкости комплекса методом ЯМР-титрования была построена зависимость изменения химического сдвига Н(4) ароматических протонов МАЗ от концентрации ЦД. Данная зависимость представлена на рис. 6.

В предположении образования комплекса включения со стехиометрией 1 : 1 изменение химического сдвига молекулы гостя будет [12]:

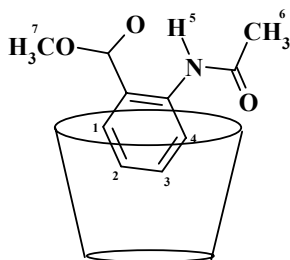
$$\Delta\delta = \frac{(\delta_k - \delta_0)}{2[G]} \times \left([G] + [H] + \frac{1}{K_{cm}} - \sqrt{([G] + [H] + \frac{1}{K_{cm}})^2 - 4[G][H]} \right) \quad (1)$$

где δ_0 и δ_k – сдвиги в отсутствии и присутствии ЦД, соответственно, $[G]$ – концентрация МАЗ, $[H]$ – концентрация ЦД и K_{cm} – константа стойкости комплекса.

Наилучшее согласие с экспериментальными данными и расчетами (1) наблюдается при $K_{cm} = 130 \pm 15 \text{ M}^{-1}$. Зависимость мольной доли незакомплексованных молекул МАЗ от концентрации ЦД для определенной нами K_{cm} представлена на рис. 7.

Как видно из данной зависимости, при увеличении концентрации ЦД количество свободных молекул эфира существенно уменьшается, в то время как интегральная интенсивность ХПЯ ароматических протонов МАЗ практически не меняется (слабо меняется). Ранее при исследовании комплексов включения [12] нами было показано, что если реакционная способность «гостя» полностью определяется комплексообразованием, то вышеописанные зависимости совпадают. Вероятно, мы имеем дело со структурой комплекса включения, в которой молекула МАЗ не вся находится внутри гидрофобной полости ЦД, а именно, ароматическое кольцо эфира располагается внутри полости, тогда как остальная его часть локализована вне полости ЦД, что и приводит к разрыву внутримолекулярной связи и

наблюдаемой слабой зависимости ХПЯ от концентрации ЦД.



Исследование влияния солюбилизации в мицеллах. Следующие исследованные нами организованные среды – три разнозарядные мицеллы: катионная – СТАВ, анионная – SDS и неионная – TX-100 (рис. 8).

Нам было интересно посмотреть, происходит ли солюбилизация МАЗ в мицеллах, и как это влияет на эффективность фотораспада МАЗ. Для регистрации процесса солюбилизации концентрации мицеллообразователей варьировались в широких пределах относительно ККМ. ЯМР спектры полученных растворов демонстрируют существенные изменения химического сдвига Н(4) ароматических протонов молекулы эфира в слабое поле при увеличении концентрации мицеллообразователей (рис. 9).

Как видно из рис. 9, в каждом случае существует некий начальный участок при малых концентрациях мицеллообразователей, в котором не наблюдается никаких изменений

химических сдвигов, а также присутствует некая особая точка, после которой происходит резкий скачок в изменении химического сдвига. Данное поведение достаточно хорошо коррелирует с солюбилизацией МАЗ в полученных мицеллах [7]. Даже эти особые точки очень приближены к теоретическим ККМ мицелл (см. рис. 9) [5; 24]. Неполное соответствие значений экспериментальных точек перегибов с литературными значениями ККМ объясняется тем, что мицеллярные растворы в данной работе готовятся в смесях воды с метанолом, что приводит к небольшому изменению ККМ, по сравнению с литературными значениями для мицелл в воде [Там же]. Наряду с изменениями в спектрах ЯМР наблюдаются изменения и в реакционной способности молекулы эфира в реакции фотораспада. Так, на рис. 10 показана зависимость интегральной интенсивности поляризации ароматических протонов эфира от логарифмической концентрации мицелл. Видно, что при концентрациях мицеллообразователей выше ККМ, во всех трех случаях поляризация МАЗ резко падает.

В ситуации с ЦД мы также наблюдали небольшой спад поляризации, но отметим, что в случае с мицеллами этот спад не плавный, а скорее ступенчатый. Это можно объяснить тем, что при образовании мицелл и последующей солюбилизации в них моле-

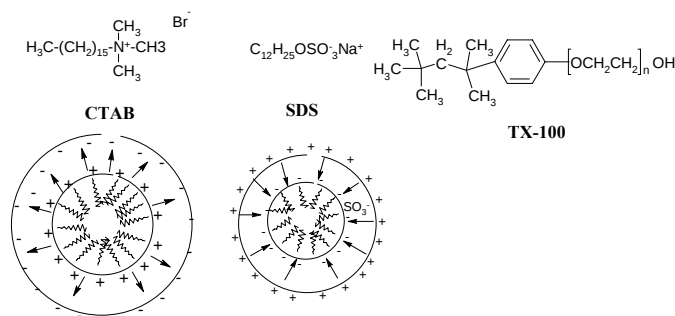


Рис. 8. Схематические структуры мицелл

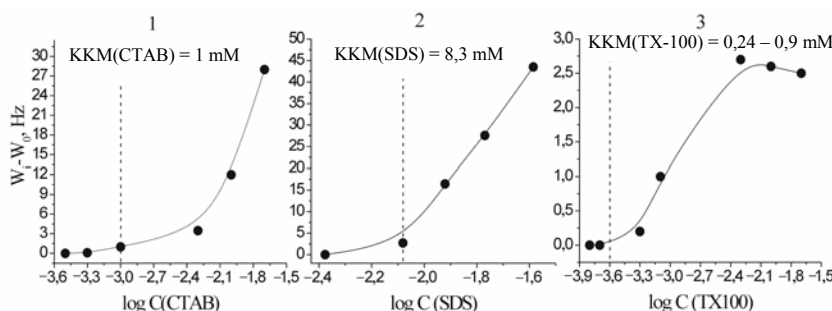


Рис. 9. Экспериментальные зависимости изменения химического сдвига Н(4) ароматических протонов МАЗ от логарифмической концентрации мицелл: 1 – СТАВ; 2 – SDS; 3 – TX-100.

Пунктирными линиями обозначены литературные ККМ мицелл в воде

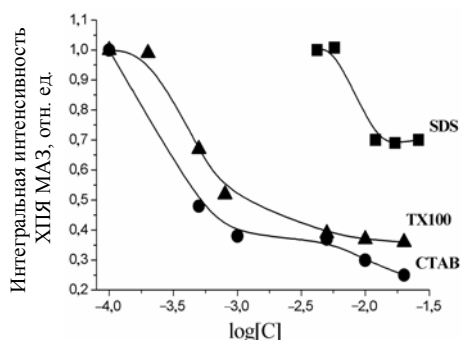


Рис. 10. Изменения интегральной интенсивности ХПЯ ароматических протонов МАЗ в мицеллярных растворах: СТАВ, TX-100, SDS (снизу вверх) как функция логарифмической концентрации данных мицелл

кулы МАЗ происходит восстановление внутримолекулярной водородной связи. Последнее приводит к уменьшению реакционной способности и соответственно спаду поляризации. Разница в поведении МАЗ с различными мицеллами, как мы предполагаем, связана с различным расположением молекулы МАЗ в мицеллах: 1) внутри мицелл, в случае СТАВ и TX-100, что приводит практически к полному вытеснению воды из ближайшего окружения; 2) на их поверхности, как в случае с SDS, что хотя и приводит к сдвигу равновесия в сторону структуры с внутримолекулярной водородной связью, но не полностью вытесняет воду из ближайшего окружения молекулы МАЗ.

Выводы

Установлено, что эффективность фотораспада МАЗ в растворах существенно зависит от окружения. Данная зависимость связана с изменением характера водородной связи в молекуле МАЗ, внутримолекулярной в аprotонных и межмолекулярной в протонных растворителях.

Показано, что влияние организованной среды на эффективность фотораспада МАЗ не ограничивается самим фактом ассоциации МАЗ с ЦД или мицеллами. Также важным фактом является расположение МАЗ в супрамолекулярном ассоциате. В случае нахождения МАЗ в ассоциате, в котором возможно взаимодействие с молекулами протонного растворителя (ЦД, SDS), влияние среды выражено слабее, по сравнению с ассоциатами, в которых растворитель полностью вытесняется из ближайшего окружения МАЗ.

Список литературы

1. Lehn. J.-M. Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives. VCH: Weinheim; N. Y., 1995. 271 p.
2. Kaifer A. E. Interplay between Molecular Recognition and Redox Chemistry // Accounts of Chemical Research. 1999. Vol. 32. P. 62–71.
3. Porter R. S, Johnson J. F. Ordered Fluids and Liquid Crystals // J. of American Chemical Society (Advances in Chemical Series). 1967.
4. Szejtli J. Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry // Chemal Reviews. 1998. Vol. 98 (5). P. 1743–1754.
5. Nagarajan R., Chaiko M. A., Ruckenstein E. Locus of solubilization of benzene in surfactant micelles // J. of Physical Chemistry. 1984. Vol. 88 (13). P. 2916–2922.
6. Fendler J. H., Fendler E. J. Catalysis in Micellar and Macro-molecular Systems. N. Y.: Acad. Press, 1975.
7. Chakraborty H., Sarkar M. Optical Spectroscopic and TEM Studies of Catanionic Micelles of CTAB/SDS and Their Interaction with a NSAID // Langmuir. 2004. Vol. 20. P. 3551–3558.
8. Ramamurthy V. Organic photochemistry in organized media // Tetrahedron. 1986. Vol. 42. P. 5753–5839.
9. Maafi M., Laassis B., Aaron J.-J. et al. Photochemically induced fluorescence investigation of a β -cyclodextrin: Azure A inclusion complex and determination of analytical parameters // J. of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. 1995. Vol. 22. P. 235–247.
10. Yasutaka Kitahama, Hisao Murai. CIDEP study on the flash photolysis of benzoin included in β -cyclodextrin // Chemical Physics Letters. 1996. Vol. 261. P. 160–164.
11. Petrova S. S., Kruppa A. I., Leshina T. V. Time-Resolved photo-CIDNP of dibenzyl ketone- β -cyclodextrin inclusion complex // Chemal Physics Letters. 2004. Vol. 385. P. 40–44.
12. Petrova S. S., Kruppa A. I., Leshina T. V. Photochemical Intracomplex Reaction between β -Cyclodextrin and Anthraquinone-2,6-disulfonic Acid Disodium Salt in Water Solution // Chemical Physics Letters. 2005. Vol. 407. P. 260–265.
13. Salikhov K. M., Molin Yu. N., Sagdeev R. Z. et al. Spin Polarization and Magnetic

Effects in Radical Reactions / Ed. by Yu. N. Molin. Budapest: Akademiai Kiado, 1984. P. 419.

14. Tarasov V. F., Bagryanskaya E. G. *et al.* Stimulated nuclear polarization and time resolved electron spin resonance spectra from the photolysis of methyl deoxybenzoin in alkyl sulfate micelles of different sizes // J. of American Chemical Society. 1995. Vol. 117. P. 110–118.

15. Parnachev A. P., Bagryanskaya E. G. *et al.* Investigation of chemical and spin dynamic in micellized radical pairs by time-resolved stimulated nuclear polarization. Theory and experiment. RPs // Chemical Physics Letters. 1995. Vol. 244. P. 245–251.

16. Goetz M. Photoinduced electron transfer sensitization investigated by chemically induced dynamic nuclear polarization (CIDNP) // Chemical Physics Letters. 1992. Vol. 188. P. 451–456.

17. Hirofumi Shimada, Akihito Nakamura, Toshitada Yoshihara *et al.* Intramolecular and intermolecular hydrogen-bonding effects on photophysical properties of 2-aminoacetophenone and its derivatives in solution // Pho-

tochemistry Photobiology Sciences. 2005. Vol. 4. P. 367–375.

18. Landolt-Burnstein. Magnetic Properties of Free Radicals. New series. 1977. Vol. 9 (II). Pt b. P. 318.

19. Landolt-Burnstein. Magnetic Properties of Free Radicals. New series. 1979. Vol. 9. Pt. 1. P. 9.

20. Kaptein R. Simple Rules for CIDNP // J. of the Chemical Society. Chemical Communication. 1971. P. 732–733.

21. Neckers D. C., Volman D. H. Günther von B nau. Advances in Photochemistry. John Wiley & Sons. Inc. Canada. 1997. Vol. 23. P. 97–100.

22. IUPAC Compendium of Chemical Terminology. Photo – Fries rearrangement. 1996. Vol. 68. P. 2261.

23. Demarco P. V., Thakkar A. Cycloheptamylose inclusion complexes. A proton magnetic resonance study // J. of the Chemical Society. Chemical Communication. 1970. P. 2–4.

24. Yoder D., Editor C. Technical Exchange // Newsletter. 1995. Vol. 17.

Материал поступил в редколлегию 28.11.2006

**Е. В. Болдырева^{1,2}, С. В. Горяйнов^{1,3}, Ю. В. Сереткин^{1,3}, Г. Ахсбахс⁴,
В. П. Дмитриев⁵**

¹ НОЦ МДЭБТ, Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

² Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128, Россия

³ Институт геологии и минералогии СО РАН
пр. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090, Россия

⁴ Филиппс-Университет Марбурга
ул. Ганса Меервайна, D-35032, Марбург, ФРГ

⁵ Швейцарско-Норвежская станция,
Европейский центр синхротронных исследований
РО Вох 220, F-38043, Гренобль CEDEX, Франция
E-mail: boldyrev@phys.nsu.ru

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛАХ БЕТА-АЛАНИНА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ *

Кристаллы бета-аланина (фаза I) в метанол-этанольной смеси 4 : 1 исследованы методами рентгеновской дифракции (до 10,2 ГПа) и КР-спектроскопии (до 7,25 ГПа). Впервые обнаружены несколько новых фаз кристаллического бета-аланина, образующихся при высоких давлениях (фазы II, III и, предположительно, IV). Время выдержки образца под давлением влияет на фазовые переходы. При ступенчатом повышении давления до 10 ГПа в течение одного дня с последующей разгрузкой наблюдались обратимые фазовые переходы без разрушения монокристалла (I–II при 5,5 ГПа и II–III между 8,7 и 10,1 ГПа). В случае если образцы выдерживали при 6,4 ГПа в течение трех дней, наблюдался фазовый переход II–IV (?) или II–III (?); данная фаза сохранялась при дальнейшем повышении давления; при разгрузке до 1,6 ГПа восстановилась фаза I.

Введение

Исследование кристаллических аминокислот в условиях высоких давлений (как фазовых переходов, так и анизотропии деформации структуры в области устойчивости одной и той же фазы) позволяет лучше понять межмолекулярные взаимодействия и внутримолекулярную динамику в данных системах. Кристаллические аминокислоты используются как лекарственные препараты и подвергаются механическим воздействиям при таблетировании. Они рассматриваются как перспективные материалы благодаря нелинейным оптическим и пьезоэлектрическим свойствам. Наконец,

кристаллические аминокислоты служат модельными объектами для изучения динамики биополимеров [1; 2]. К настоящему времени исследовано влияние давления на несколько полиморфных модификаций глицина [3–9], L- и DL-формы серина [10–17], L-цистеин [18], L-аланин [19], L-аспарагин [20; 21], DL-валин [17], таурин [22], L-треонин [23], L-цистин [24]. Представляет интерес не только варьировать боковые заместители в молекуле аминокислоты или сопоставлять влияние давления на различные полиморфные модификации одного и того же соединения, но и сравнить поведение кристаллов аминокислот, различа-

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 05-03-32468), фонда А. Гумбольдта, в рамках программы BRHE (совместно с CRDF и Министерством образования и науки РФ) NO-008-XI / BG6108, а также по интеграционным проектам СО РАН (№ 49, 110).

Авторы благодарят коллектив швейцарско-норвежской станции Европейского центра синхротронных исследований за создание условий для проведения дифракционных экспериментов.

ющихся длиной и конформационной гибкостью основной цепи.

Целью настоящей работы было исследовать влияние давления на кристаллы β -аланина, $^+\text{NH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-$, имеющих на один $\text{-CH}_2\text{-}$ фрагмент больше, чем молекулы глицина, $^+\text{NH}_3\text{-CH}_2\text{-COO}^-$.

Методики экспериментов

Для создания гидростатического давления использовали ячейки с алмазными наковальнями [25; 26]. Образец помещали в отверстие (диаметр 0,3 мм) в металлической прокладке между алмазами в гидростатической среде, в качестве которой применяли смесь метанол / этанол в соотношении 4 : 1 [27]. Давление оценивали по величине сдвига полосы люминесценции рубина с точностью $\pm 0,05$ ГПа [28]. Монокристаллы β -аланина (вытянутые прозрачные призмы оптического качества, без видимых несовершенств) были отобраны из образца ICN Biomedicals. Дифракционные эксперименты высокого разрешения были проведены на швейцарско-норвежской станции BM1A Европейского центра дифракционных исследований в Гренобле ($\lambda = 0,7014 \text{ \AA}$, двухкоординатный детектор MAR345). Время экспозиции составляло 600 с. Расстояние образец – детектор калибровали по кремниевому стандарту. Для обработки дифракционных данных использовали программный комплекс Fit2D (A. Hammersley¹, Fit2D, Version V11.012). Для КР-спектроскопических исследований использовали спектрометр DILOR OMARS 89 с многоканальным детектором LN/CCD1100 PB (Princeton Ins.) и голографическим notch-фильтром. Микроскопические исследования выполняли при помощи поляризационного микроскопа Carl Zeiss. Отнесение полос в колебательных спектрах основано на данных работы [29].

Результаты экспериментов и их обсуждение

При увеличении давления до 5,5 ГПа наблюдались непрерывные изменения дифрактограмм (рис. 1) и КР-спектров (рис. 2), соответствовавшие анизотропному сжатию фазы I (Pbca [30; 31]). Для большей части колебательных полос наблюдался рост частот при повышении давления в пределах

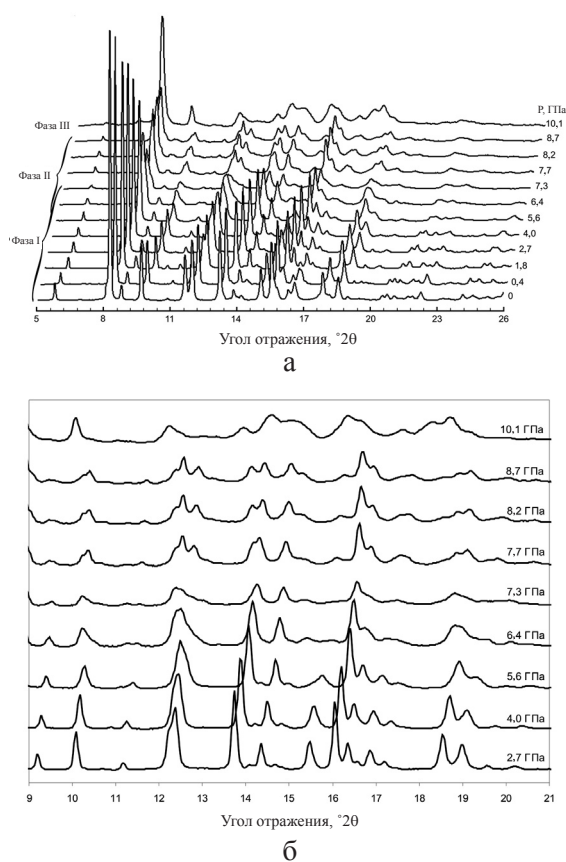


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы β -аланина при высоких давлениях: а – общий обзор, б – меньший диапазон углов 2θ с большим увеличением

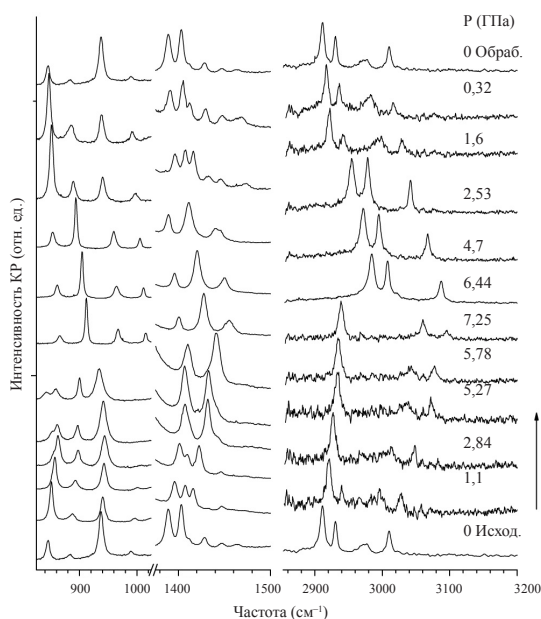


Рис. 2. Избранные фрагменты КР-спектров β -аланина при высоких давлениях, стрелка показывает последовательность измерения спектров. При 6,4 ГПа образец выдерживали 3 дня

¹ hammersley@esrf.fr

1,5–5 см⁻¹/ГПа. При этом для нескольких полос наблюдались существенно большие сдвиги частот (222 см⁻¹, 12,3 см⁻¹/ГПа; 322 см⁻¹, 8,2 см⁻¹/ГПа; 985 см⁻¹, 12,25 см⁻¹/ГПа; валентные колебания CH₂: 2931 см⁻¹, 14,1 см⁻¹/ГПа и 2977 см⁻¹, 11,1 см⁻¹/ГПа; симметричные валентные колебания NH₃⁺: 3015 см⁻¹, 10,5 см⁻¹/ГПа). Для деформационных колебаний NH₃⁺_{асим} (1626 см⁻¹) и C_αH₂ (1448 см⁻¹) при повышении давления наблюдались небольшие сдвиги частот в красную область (соответственно, –1,4 см⁻¹/ГПа и –0,8 см⁻¹/ГПа). Сжатие кристаллической структуры было анизотропным (рис. 3). Максимальное сжатие (около –7 % / 5,5 ГПа) наблюдалось перпендикулярно двойным слоям, в кристаллографическом направлении **b**. Минимальное сжатие (около –3 % / 5,5 ГПа) было измерено в направлении кристаллографической оси **a**, совпадающей с направлением осей переплетающихся зигзагообразных цепочек, образованных цвиттер-ионами β-аланина, соединенными NH...O водородными связями по типу «голова к хвосту» (рис. 4).

При давлениях выше 5,6 ГПа произошли изменения КР-спектров, которые можно было интерпретировать как следствие фазового перехода I–II в ранее неизвестную полиморфную модификацию II (см. рис. 2). Это предположение подтверждалось и данными рентгеновской дифракции: расщепление ряда рефлексов при давлениях выше 5,6 ГПа свидетельствовало о моноклинном искажении первоначальной фазы и о протекании фазового перехода (см. рис. 1). В ходе фазового перехода I–II кристаллы в значительной степени сохраняли свою целостность, лишь на некоторых появилось несколько трещин (см. в качестве при-

мера меньший кристалл на рис. 5 слева). Это позволяет предположить, что кристаллические структуры фаз I и II должны быть родственными. С этим предположением согласуется и тот факт, что основные изменения в КР-спектрах при I–II переходе заключались в изменении наклона зависимостей $\nu(P)$. Наибольшие изменения наблюдались в спектральных диапазонах 830–950 и 1380–1440 см⁻¹ (см. рис. 2). Полоса валентных колебаний C–C (847 см⁻¹) расщепилась на две, причем ее интегральная интенсивность уменьшилась. Полосы деформационных колебаний C_αH₂ и симметричных валентных колебаний COO⁻ в диапазоне 1390–1413 см⁻¹, напротив, слились в одну.

Дальнейшее повышение давления проводили по двум различным схемам. В первом случае образцы подвергали сжатию с шагом 0,5–1,0 ГПа (до 10,1 ГПа – дифрактометрические эксперименты, или до 7,25 ГПа – КР-спектроскопия), а затем снимали нагрузку в таком же темпе до возвращения к нормальным условиям, так что весь цикл нагружения – разгрузки занял около 8 ч. При таком способе проведения экспериментов фазовый переход I–II в области около 5,5 ГПа был обратим и сопровождался лишь очень небольшим гистерезисом; монокристаллы в значительной степени сохранялись. В интервале давлений между 5,78 и 7,25 ГПа вид КР-спектров изменялся не слишком радикально. Для нескольких полос (симметричных валентных колебаний NH₃⁺, 3015 см⁻¹; валентных колебаний CH₂, 2977 см⁻¹) синие сдвиги при повышении давления в фазе II стали больше, в сравнении с теми, которые наблюдались до I–II фазового перехода. В то же время полоса деформационных колебаний NH₃⁺_{rock}

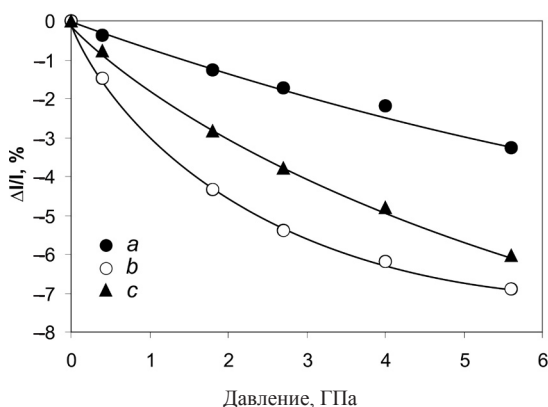


Рис. 3. Линейная деформация кристаллической структуры β-аланина (фазы I) в направлении кристаллографических осей **a**, **b**, **c**

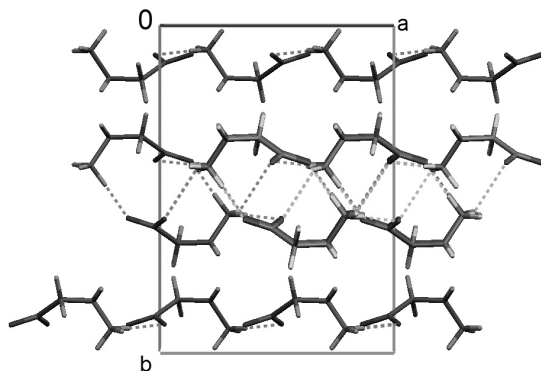


Рис. 4. Фрагмент кристаллической структуры β-аланина (вид вдоль оси **c**). Пунктирами обозначены межмолекулярные водородные связи

($1\,134\text{ см}^{-1}$ при $P = 1\text{ атм}$) с ростом давления в спектрах фазы II смещалась в красную область ($-3\text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$), а не в синюю, как в спектрах фазы I ($+1,2\text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$). По данным рентгеновской дифракции, в области давлений между 5,5 и 7,7 ГПа в порошкообразных образцах одновременно присутствовали фазы I и II. Ранее подобное сосуществование нескольких фаз в широком интервале давлений, по данным рентгеновской дифракции, наблюдали также для порошкообразных образцов L-серина [15], γ -глицина [7; 9], оксалата натрия [32], несмотря на то, что КР-спектроскопическое исследование монокристаллов тех же соединений позволяло определить хорошо воспроизводимое (для одного и того же кристалла) значение давления фазового перехода. Это свидетельствует о том, что инициирование вызываемых давлением фазовых переходов затруднено кинетически, так что свойства отдельных кристаллитов заметно различаются. В интервале давлений 7,7–8,7 ГПа порошкообразный образец представлял собой чистую фазу II (см. рис. 1). При давлении между 8,7 и 10,1 ГПа произошел еще один обратимый фазовый переход (II–III), зарегистрированный в дифракционных экспериментах (см. рис. 1). К сожалению, достичь столь же высокого давления в ячейке для КР-спектроскопии нам не удалось.

Во второй серии экспериментов монокристаллы β -аланина выдерживали при 6,4 ГПа (непосредственно после фазового перехода I–II) в течение трех суток. По данным КР-спектроскопии, в результате произошел фазовый переход в еще одну фазу высокого давления – фазу IV. Переход сопровождался значительными изменениями в КР-спектрах – расщеплением одних полос и слиянием других, исчезновением старых полос и появлением новых, значительными сдвигами частот (см. рис. 2). В частности, большие изменения наблюдали для положения полос валентных колебаний CH_2 (область частот $2\,912\text{--}2\,939\text{ см}^{-1}$) и симметричных валентных колебаний NH_3^+ (область частот $3\,015\text{--}3\,090\text{ см}^{-1}$) (см. рис. 2). Фаза IV сохранялась и при более высоких давлениях, а также при разгрузке образца до 1,6 ГПа, после чего произошел фазовый переход, восстановивший исходную фазу нормального давления – I (см. рис. 2). При фазовом переходе IV–I вид образцов сильно изменился – вместо монокристаллов образовалась «поликристаллическая шуба» (см. рис. 5).

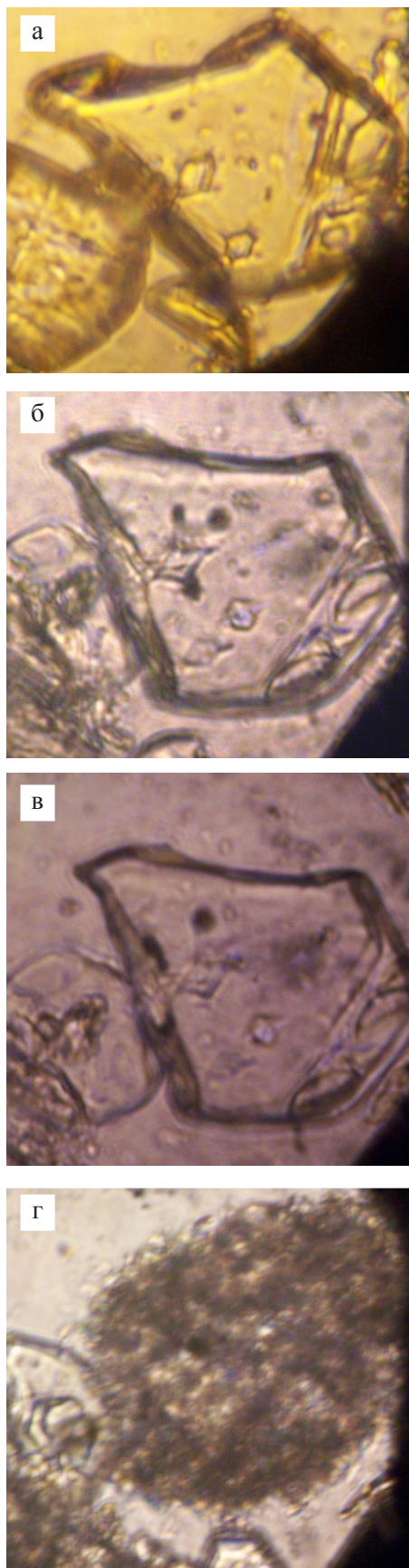


Рис. 5. Фотографии кристаллов β -аланина в ячейке с алмазными наковальнями: а – фаза I при 0,7 ГПа, б – фаза I при 4,2 ГПа, в – фаза IV при 6,4 ГПа, г – фаза I при 1,6 ГПа после разгрузки. Размер крупного кристалла около 90 мкм

Заключение

Впервые обнаружены несколько новых фаз кристаллического бета-аланина, образующихся при высоких давлениях. Время выдержки образца под давлением существенно влияет на фазовые переходы в β -аланине. Поскольку для фазы IV пока не получено дифракционных данных, а для фазы III – КР-спектров, на данном этапе мы не можем исключить, что фазы III и IV совпадают, или родственны. Однако даже в случае такого совпадения (если направление фазового перехода не изменится) различие давлений перехода почти на 4 ГПа в зависимости от времени выдержки образца может служить ярким проявлением кинетических эффектов при фазовых переходах в данной системе. Ранее заметные кинетические эффекты наблюдали для вызываемых давлением фазовых переходов в полиморфных модификациях глицина [7; 9]. Давления, при которых фазовые переходы наблюдались в β -аланине, выше, чем давления фазовых переходов в β -глицине (0,76 ГПа [5]) и γ -глицине (около 3 ГПа [6–9]).

Список литературы

1. Boldyreva E. V. Crystalline Amino Acids – a Link between Chemistry, Materials Sciences and Biology // Models, Mysteries, and Magic of Molecules / Eds. J. C. A. Boeyens, J. F. Ogilvie. Springer Verlag, 2007. P. 169–194.
2. Boldyreva E. V. High-Pressure Studies of Crystalline Amino Acids and Simple Peptides // Proceed. IVth HPBB Meeting. Tsukuba, Japan. 2006. September. 9.5.2.
3. Boldyreva E. V., Ahsbahs H., Weber H.-P. A Comparative Study of Pressure-Induced Lattice Strain of α and γ -Polymorphs of Glycine // Z. Kristallogr. 2003. Vol. 218. P. 231–236.
4. Murli C., Sharma S. M., Karmakar S. et al. α -Glycine under High Pressures: a Raman Scattering Study // Physica B. 2003. Vol. 339. P. 23–30.
5. Goryainov S. V., Kolesnik E. N., Boldyreva E. V. A Reversible Pressure-Induced Phase Transition in β -Glycine at 0.76 GPa // Physica B. Cond. Mat. 2005. Vol. 357. No. 3–4. P. 340–347.
6. Болдырева Е. В., Ивашевская С. Н., Сова Г. и др. Влияние высокого давления на кристаллический глицин: образование новой полиморфной модификации // Докл. РАН. 2004. Т. 396. С. 358–361.
7. Boldyreva E. V., Ivashevskaya S. N., Sowa H. et al. Effect of Hydrostatic Pressure on the γ -Polymorph of Glycine. 1. A Polymorphic Transition into a New δ -Form // Z. Kristallogr. 2005. Vol. 220. No.1. P. 50–57.
8. Dawson A., Allan D. R., Belmonte S. A. et al. Effect of High Pressure on the Crystal Structures of Polymorphs of Glycine // Crystal Growth and Design. 2005. Vol. 5. No. 4. P. 1415–1427.
9. Goryainov S. V., Boldyreva E. V., Kolesnik E. N. Raman Observation of a New (ζ) Polymorph of Glycine? // Chem. Phys. Letters. 2006. Vol. 419. No. 4–6. P. 496–500.
10. Moggach S. A., Allan D. R., Morrison C. A. et al. Effect of Pressure on the Crystal Structure of L-Serine-I and the Crystal Structure of L-serine II at 5.4 GPa // Acta Crystallogr. 2005. Vol. B61. P. 58–68.
11. Колесник Е. Н., Горайнов С. В., Болдырева Е. В. Различия в отклике кристаллов L- и DL-серина на повышение давления: фазовые переходы в L-серине и устойчивость структуры DL-серина // Докл. РАН. 2005. Т. 404. С. 61–64.
12. Boldyreva E. V., Kolesnik E. N., Drebuschak T. N. et al. A Comparative Study of the Anisotropy of Lattice Strain Induced in the Crystals of L-Serine by Cooling down to 100 K or by Increasing Pressure up to 4.4 GPa // Z. Kristallogr. 2005. Vol. 220. P. 58–65.
13. Boldyreva E. V., Kolesnik E. N., Drebuschak T. N. et al. A Comparative Study of the Anisotropy of Lattice Strain Induced in the Crystals of DL-Serine by Cooling down to 100 K, or by Increasing Pressure up to 8.6 GPa // Z. Kristallogr. 2006. Vol. 221. P. 150–161.
14. Drebuschak T. N., Sowa H., Seryotkin Yu. V. et al. L-Serine-III at 8.0 GPa // Acta Crystallogr. 2006. Vol. E62. P. o4052–o4054.
15. Boldyreva E. V., Sowa H., Seryotkin Yu. V. et al. Pressure-Induced Phase Transitions in Crystalline L-Serine Studied by Single-Crystal and High-Resolution Powder X-ray Diffraction // Chem. Phys. Letters. 2006. Vol. 429. P. 474–478.
16. Moggach S. A., Marshall W. G., Parsons S. High-Pressure Neutron Diffraction Study of L-Serine-I and L-Serine-II, and the Structure of L-Serine-III at 8.1 GPa // Acta Crystallogr. 2006. Vol. B62. P. 815–825.
17. Murli C., Vasanthi R., Sharma S. M. Raman Spectroscopic Investigations of DL-Serine and DL-Valine under Pressure // Chem. Phys. 2006. Vol. 331. P. 77–84.

18. Moggach S. A., Allan D. R., Clark S. J. *et al.* High-Pressure Polymorphism in L-Cysteine: the Crystal Structures of L-Cysteine-III and L-Cysteine-IV // *Acta Crystallogr.* 2006. Vol. B62. P. 296–309.
19. Teixeira A. M. R., Freire P. T. C., Moreno A. J. D. *et al.* High-Pressure Raman Study of L-Alanine Crystal // *Solid State Commun.* 2000. Vol. 116. No. 7. P. 405–409.
20. Moreno A. J. D., Freire P. T. C., Melo F. E. A. *et al.* Pressure-Induced Phase Transitions in Monohydrated L-Asparagine Aminoacid Crystals // *Solid State Commun.* 1997. Vol. 103. No. 12. P. 655–658.
21. Sasaki J. M., Freire P. T. C., Moreno A. J. D. *et al.* Single Crystal X-Ray Diffraction in Monohydrate L-Asparagine under Hydrostatic Pressure // *Science and Technology of High Pressure. Proceedings of AIRAPT-17* / Eds. M. H. Manghnani, W. J. Nellis, M. F. Nicol. Hyderabad: Univ. Press, 2000. P. 502–505.
22. Lima R. J. C., Texeira A. M. R., Freire P. T. C. *et al.* High-Pressure Raman Study of Taurine Crystal // *J. Raman Spectr.* 2001. Vol. 32. No. 1. P. 27–32.
23. Silva B. L., Freire P. T. C., Melo F. E. A. *et al.* High-Pressure Raman Spectra of L-Threonine Crystal // *J. Raman Spectr.* 2000. Vol. 31. No. 6. P. 519–522.
24. Moggach S. A., Allan D. R., Parsons S. *et al.* The Effect of Pressure on the Crystal Structure of Hexagonal L-Cystine // *J. Synchrotron Radiation.* 2005. Vol. 12. P. 598–607.
25. Ahsbahs H. New Pressure Cell for Single-Crystal X-Ray Investigations on Diffractometers with Area Detectors // *Z. Kristallogr.* 2004. Vol. 219. P. 305–308.
26. Ahsbahs H. 20 Jahre Merrill-Bassett Zelle // *Z. Kristallogr. Suppl.* 1996. Vol. 11. P. 30.
27. Piermarini G. J., Block S., Barnett J. D. Hydrostatic Limits in Liquids and Solids to 100 Kbar // *J. Appl. Phys.* 1973. Vol. 44. P. 5377–5382.
28. Piermarini G. J., Block S., Barnett J. D. *et al.* Calibration of the Pressure Dependence of the R_1 Ruby Fluorescence Line to 195 Kbar // *J. Appl. Phys.* 1975. Vol. 46. P. 2774–2780.
29. Berezinsky L. I., Dovbeshko G. I., Lisitsa M. P. *et al.* Vibrational Spectra of Crystalline β -Alanine // *Spectrochim. Acta A. Molec. Biomol. Spectr.* 1998. Vol. 54. No. 2. P. 349–358.
30. Jose P., Pant L. M. The Crystal and Molecular Structure of β -Alanine // *Acta Crystallogr.* 1965. Vol. 18. P. 806–810.
31. Papavinasam E., Natarajan S., Shivaprakash N. C. Reinvestigation of the Crystal Structure of β -Alanine // *Int. J. Peptide and Protein Research.* 1986. Vol. 28. P. 525–528.
32. Boldyreva E. V., Ahsbahs H., Chernyshev V. V. *et al.* Effect of Hydrostatic Pressure on the Crystal Structure of Sodium Oxalate: X-Ray Diffraction Study and *Ab Initio* Simulations // *Z. Kristallogr.* 2006. Vol. 221. P. 186–197.

Материал поступил в редколлегию 17.04.2007

ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ КРАТКОВРЕМЕННОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ЛАЗЕРНЫХ СТАНДАРТОВ ЧАСТОТЫ

Обсуждаются пути понижения кратковременной нестабильности частоты лазерного стандарта, приводятся схема и результаты моделирования шумов частоты.

Фундаментальные исследования, направленные на повышение стабильности стандартов частоты, чрезвычайно актуальны. В стандарте частоты, разработанном в Институте лазерной физики (ИЛФ) СО РАН [1; 2] и непрерывно совершенствуемом до настоящего времени, используются три He–Ne-лазера, последовательно связанных с помощью систем фазовой автоподстройки частоты (ФАПЧ) (рис. 1). Разность частот генерации первого и второго лазеров задается генератором Γ_1 , а генератор Γ_2 задает частотное смещение третьего лазера относительно второго для исследования сверхтонкой структуры (СТС).

Высокая стабильность оптической частоты достигается многоступенчатой стабилизацией. Первая ступень привязывает частоту первого лазера ν_1 к экстремуму поглощения метана без разрешения СТС, частоты второго и третьего лазеров с помощью ФАПЧ последовательно привязываются с заданной разностью частот к частоте первого лазера, а управление этими разностями частот позволяет произвольно менять частоты излучения второго и третьего лазера ν_2 и ν_3 . Эти изменения осуществляются системой АПЧ₂ по СТС, которая использует третий лазер для определения величины отстройки его частоты от экстремума резонанса пробным сканированием. Это позволяет определить отклонение частоты ν_3 от экстремума СТС и свести ее в среднем к нулю управлением частотой генератора Γ_1 . В результате окончательно стабилизируется частота второго лазера по СТС, поскольку его частота ν_2 и управляема (с помощью изменений частоты

генератора Γ_1), и наблюдаема (так как отстоит от частоты ν_3 на известную величину частоты генератора Γ_2). В первый и третий лазеры встроены метановые ячейки, что позволяет стабилизировать частоту по резонансу насыщенного поглощения в них [2].

Поскольку система АПЧ настраивается на экстремум с помощью пробного сигнала частотой 15 кГц, частотный спектр первого лазера уширяется. Хотя долговременная стабильность частоты первого лазера повышается, кратковременная стабильность в результате ухудшается. Полоса отработки системы ФАПЧ₁ меньше частоты пробного сигнала

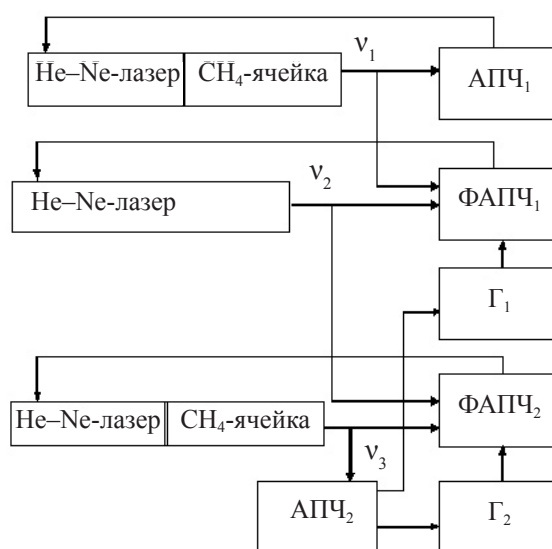


Рис. 1. Функциональная схема лазерного стандарта частоты, стабилизированного по СТС [2]: АПЧ – автоматическая подстройка частоты, ФАПЧ – фазовая АПЧ; Г – генераторы

(около 2 кГц), поэтому частота второго лазера ν_2 привязана со смещением на частоту генератора Γ_1 к частоте первого лазера ν_1 . Долговременная стабильность второго лазера совпадает со стабильностью первого, а кратковременная определяется остатком спектра его свободных девиаций. Третий лазер используется для исследования СТС и привязке к его экстремуму «в среднем», т. е. медленной системой АПЧ₂ (в полосе менее 0,2 Гц) второго лазера, а вместе с ним и третьего (поскольку их частоты связаны системой ФАПЧ₂). Для этого изменяется в нужную сторону частота первого генератора.

Наиболее стабильным получается второй лазер, частота которого не модулируется пробными сигналами АПЧ. Долговременная стабильность этого лазера определяется точностью системы АПЧ₂ по СТС. По высокочастотным девиациям частоты этот лазер не охвачен обратной связью, поэтому кратковременная стабильность его частоты определяется качеством конструкции (звукоизоляцией и т. п.), шумами источника тока и других неконтролируемых факторов. С позиции электронных узлов наибольшее влияние на долговременную стабильность стандарта частоты оказывает синхронный детектор в составе АПЧ₂, пути снижения погрешностей ко-

торого подробно рассмотрены в [3]. Резервы снижения нестабильности частоты ν_2 на малых интервалах за счет применения дополнительных систем стабилизации в рассмотренной системе, возможно, не исчерпаны. При любых конечных интервалах осреднения даже кратковременные девиации частоты вносят весомый вклад в результат. Например, на интервале 1 000 с даже если долговременный уход частоты менее 10–14, для демонстрации этой величины фазовая девиация обрабатываемого сигнала не должна превышать 10–11 с на начале и конце интервала. Для частоты генератора $\Gamma_1 = 1$ МГц получаем верхнюю оценку допустимой девиации $\sigma = 4,5 \cdot 10^{-5}$ рад, из чего ясно, сколь важно снижение даже кратковременной нестабильности частоты для задачи повышения долговременной стабильности.

Если охватить второй лазер отрицательной обратной связью по частоте, приращенной которой измерены каким-либо способом в широкой полосе частот (например, в области звуковых частот 20 Гц–20 кГц), то кратковременную нестабильность этого лазера можно резко понизить. Современные методы управления [4] позволяют повышать кратковременную стабильность, не ухудшая долговременной за счет разделения управления разнотемповыми переходными процессами, что называется в ли-

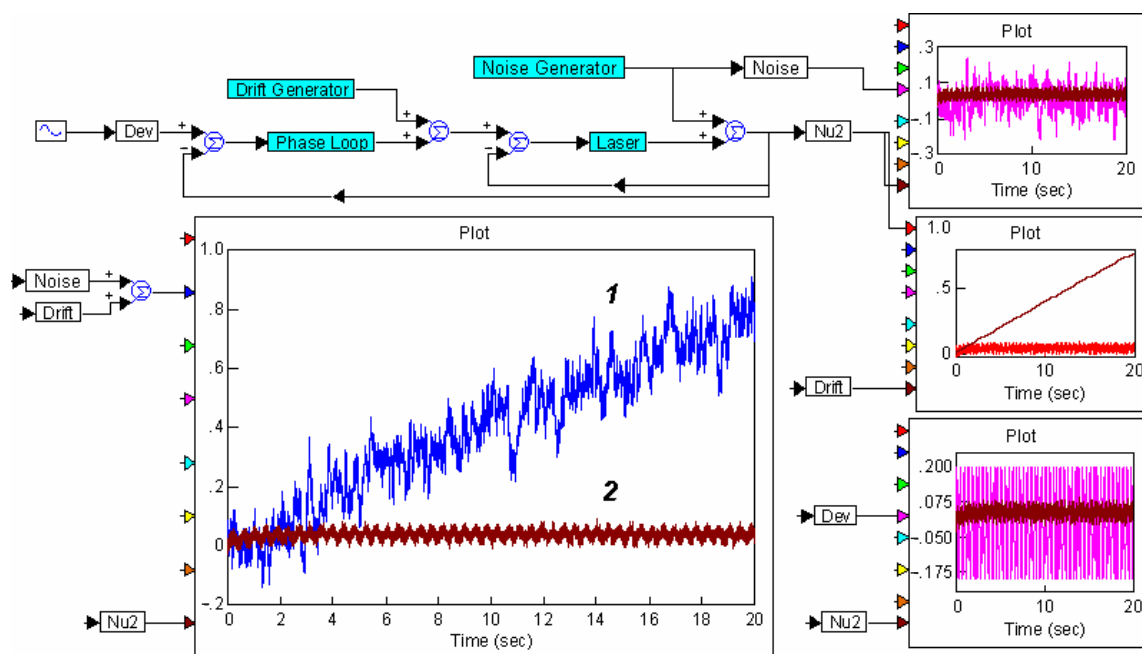


Рис. 2. Модель шумов первых двух лазеров в установке, показанной на рис. 1 (масштаб времени 1000 : 1, «1 sec» → 1 мс): Drift – свободный дрейф частоты нестабилизированного лазера; Dev – пробная девиация 15 кГц; Noise – гауссов шум нестабилизированного лазера; Nu2 – частота второго лазера; 1 – сумма дрейфа и шума; 2 – результирующие девиации частоты в замкнутой системе

тературе «разделением движений в динамической системе» [5]. Детектором высокочастотных девиаций может служить, например, сигнал на склоне характеристики пика пропускания интерферометра (со звукоизоляцией).

Рассмотрим перспективы такого решения на модели частотных шумов этой системы.

Частоту первого лазера, стабилизированного с помощью АПЧ₁, можно представить как сумму медленно меняющегося дрейфа и помехи на частоте 15 кГц, моделирующей пробную девиацию. Полоса привязки ФАПЧ₁ и ФАПЧ₂, как правило, известна и составляет 1–2 кГц. Амплитудно-частотная характеристика этой системы также известна и может быть смоделирована. Модель этой части и результаты моделирования в среде VisSim показаны на рис. 2. Здесь для удобства моделирования 1 сек соответствует 1 мс реальной лазерной системы из первых двух лазеров установки рис. 1.

Частоту третьего лазера, стабилизированного с помощью АПЧ₂ по СТС, можно рассматривать как репер с помехой на частоте 1 кГц, а также с гауссовыми шумами известной амплитуды, влияние которых снижается фильтрацией в полосе 0,1–0,2 Гц. Шумы второго лазера могут быть представлены генератором гауссова шума. При моделировании удобно ввести масштаб времени 1 : 1000, т. е. частоты брать в единицах килогерц, а длительность переходных процессов считать в миллисекундах.

Моделированием выявлено, что стабилизация частоты в широкой полосе во внутреннем контуре позволяет заметно снизить высокочастотные шумы второго лазера. При этом сравнивались стандартные отклонения Аллена [6] для частоты ν_2 с обратной связью и без нее (рис. 3). В этом случае фазовая привязка в ограниченной полосе к первому лазеру подавляет собственный дрейф, а пробная девиация частоты первого лазера практически не передается на второй лазер. Шумы второго лазера приблизительно в шесть раз меньше, чем шумы первого с девиацией и в два раза ниже, чем они были бы в отсутствии внутреннего контура стабилизации.

На основании результатов моделирования можно предложить как метод дальнейшего повышения стабильности частоты следующие модификации в схеме рис. 1: второй лазер охватить дополнительной широкополосной обратной связью по частоте (дрейф датчика нестабильности частоты значения не имеет).

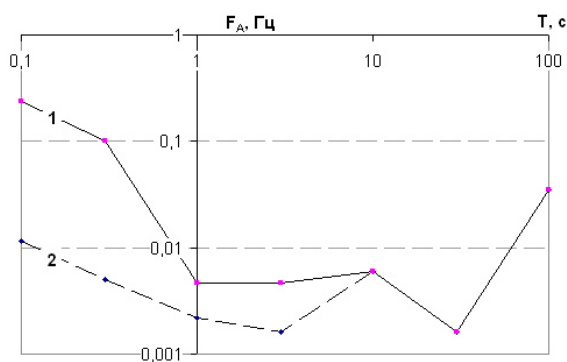


Рис. 3. Модельная зависимость FA от τ для лазера, нестабилизированного по ВЧ-шумам (1), и для лазера с такой стабилизацией (2)

В третьем лазере, как и в первом, используется встроенная CH_4 -ячейка, но, возможно, для этого лазера внешняя ячейка предпочтительна, поскольку если пробная модуляция вызывает изменения мощности излучения, не связанные с поглощением ячейки, это порождает дополнительный сдвиг, который никакими электронными средствами компенсировать невозможно. При использовании внешней ячейки сигнал, пропорциональный мощности излучения на входе в ячейку, целесообразно использовать для обратной связи в контуре стабилизации мощности.

В силу дискуссионного характера статьи методы реализации физической части установки не обсуждаются.

Список литературы

1. Багаев С. Н. и др. Высокостабильный He–Ne/ CH_4 -лазер и комплекс аппаратуры для измерения характеристик стабильности его частоты / С. Н. Багаев, А. К. Дмитриев, В. П. Чеботаев и др. // Исследования в области измерений времени и частоты: Тр. метрол. ин-тов СССР. Л., 1979. С. 46–51.
2. Дмитриев А. К. Разработка и создание транспортируемого репера частоты с точностью воспроизведения 10–14. Госуд. науч.-техн. программа «Фундаментальная метрология»: Сб. отчетов за 1995 г. Новосибирск: Ин-т теплотехники СО РАН, 1995. С. 128–130.
3. Жмудь В. А. Прецизионные системы управления лазерным излучением: Учеб. пособие. Новосибирск, 2005. 152 с.
4. Востриков А. С., Воевода А. А., Жмудь В. А. Сохранение и повышение по-

рядка асимптотического уравнения системы при управлении по методу разделения движений // Науч. вестн. НГТУ. 2006. № 1 (23). С. 3–9.

5. Геращенко Е. И. Геращенко С. М. Метод разделения движений и оптимизация нелинейных систем. М.: Наука, 1975.

6. Рютман Ж. Характеристики неустойчивости фазы и частоты сигналов высокостабильных генераторов: итоги развития за пятнадцать лет // ТИИЭИР. 1978. Т. 66, № 9. С. 70–102.

Материал поступил в редколлегию 22.03.2007

УДК 539.211.537.533

С. С. Косолюбов¹, А. В. Латышев^{1,2}

¹ Институт физики полупроводников СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090, Россия

² Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: latyshev@thermo.isp.nsc.ru

ВЛИЯНИЕ ВАКАНСИЙ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМНЫХ СТУПЕНЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ (111) *

Методом *in situ* сверхвысоковакуумной отражательной электронной микроскопии исследованы структурные и морфологические трансформации поверхности кремния (111) в условиях повышенной концентрации поверхностных вакансий, сформированных в процессе термического травления кремния молекулярным кислородом. Измерены скорости смещения атомных ступеней при различных давлениях кислорода в сверхвысоковакуумной камере. Проанализировано влияние поверхностных вакансий на диффузию адатомов по поверхности кристалла в условиях воздействия внешнего электрического поля.

Введение

Понимание основных механизмов диффузии собственных точечных дефектов (адсорбированных атомов и поверхностных вакансий) на поверхности кристалла при сублимации, эпитаксиальном росте и адсорбции чужеродных атомов является важным, поскольку диффузия имеет большое практическое значение для современных полупроводниковых технологий [1]. С развитием техники молекулярно-лучевой эпитаксии значительное внимание уделялось исследованию физических свойств адатомов на поверхности кристалла, в то же время наличие на поверхности вакансий в большинстве случаев не рассматривалось, что связано, по-видимому, с трудностью проведения экспериментов в условиях генерации термических вакансий. Однако для описания ряда физических процессов, таких как сублимация, плавление и травление кристалла, наличие поверхностных вакансий необходимо учитывать.

Существенная роль поверхностных вакансий в процессах формирования морфологии поверхности кремния – базового материала в современных полупроводниковых технологиях, была отмечена в ряде работ, посвященных

исследованию термического травления поверхности кремния в атмосфере кислорода [2–8]. Взаимодействие кислорода с поверхностью кремния представляет интерес как для технологических применений, поскольку формирование диэлектрических слоев окисленного кремния является одной из важнейших стадий в производстве современных полупроводниковых устройств, так и с фундаментальной точки зрения – для понимания атомных механизмов формирования поверхности и границ раздела полупроводник – диэлектрик.

Элементарные атомные процессы, протекающие на поверхности полупроводника при взаимодействии с молекулами газовой атмосферы, определяются механизмами взаимодействия продуктов реакции с поверхностными стоками. При взаимодействии кислорода с поверхностью кремния продуктами реакции могут быть как молекулы диоксида кремния, так и газообразного монооксида кремния [9; 10]. При низких температурах и / или высоких давлениях окислителя на поверхности формируются зародыши диоксида кремния, в то время как при повышенных температурах и низких давлениях

* Работа частично поддержана РФФИ (грант № 07-02-01003) и Научной школой НШ 8401.2006.8.

Авторы выражают благодарность Е. Е. Родякиной и Д. В. Щеглову за помощь в проведении экспериментов.

кислорода реакция окисления кремния происходит преимущественно с образованием газообразного монооксида кремния. В этих условиях происходит термическое травление поверхности кремния кислородом за счет переноса кремния из кристаллического состояния в пар.

Несмотря на значительное количество работ, посвященных изучению начальных стадий термического окисления поверхности кремния кислородом, в литературе мало внимания уделяется исследованию процессов трансформации морфологии поверхности кремния при термическом травлении кремния кислородом. В частности, остаются невыясненными механизмы формирования, диффузии и взаимодействия поверхностных вакансий с атомыми ступенями, дислокациями, двумерными островками на поверхности кристалла.

Применение методов электронной микроскопии для *in situ* анализа структурных и морфологических трансформаций поверхности кремния позволяет получать информацию о взаимодействии точечных дефектов с поверхностными стоками. В данной работе описываются особенности поведения атомных ступеней на поверхности кремния (111) в процессах сублимации и термического травления кремния молекулярным кислородом с учетом влияния ансамбля поверхностных вакансий.

Методика эксперимента

В настоящее время электронная микроскопия является хорошо зарекомендовавшим себя методом исследования в физике твердого тела, так как обладает высоким пространственным разрешением, достигающим величин атомных и субатомных размеров. Для исследования структуры и морфологии поверхности был применен метод сверхвысоковакуумной отражательной электронной микроскопии (СВВ-ОЭМ) [11]. Этот метод позволяет визуализировать такие элементы рельефа атомно-чистой поверхности, как атомные ступени, высота которых на грани кремния (111) составляет 0,31 нм, сверхструктурные домены, дислокации, двумерные и трехмерные островки роста [12]. В отличие от просвечивающей электронной микроскопии и микроскопии медленных электронов, в методе отражательной электронной микроскопии диагностирующий пучок высокоэнергетичных электронов направляется на исследуемую поверхность под

малым углом (порядка брэгговского). С одной стороны, это позволяет исследовать поверхности объемных материалов и избежать сложной процедуры подготовки тонких образцов, используемых в просвечивающей электронной микроскопии. С другой стороны, скользящее падение электронного пучка приводит к возникновению двух различных масштабов увеличения вдоль и перпендикулярно направлению падения пучка, отличающихся в 30–50 раз, что необходимо учитывать при анализе ОЭМ-изображений. Высокая чувствительность метода к структуре поверхностных слоев исследуемого кристалла требует создания вблизи образца сверхвысоковакуумных условий, необходимых для приготовления и сохранения атомно-чистых поверхностей. Сверхвысоковакуумные условия обеспечивались с помощью устройства дифференциальной криогенной откачки, разработанного в ИФП СО РАН [13].

Для исследований структурных и морфологических изменений поверхности кристалла при экспозиции в газовой атмосфере была разработана и адаптирована к сверхвысоковакуумной камере электронного микроскопа система прецизионного напуска газов. Система конструктивно состоит из баллона с газом (кислород), адсорбционного насоса для откачки остаточной атмосферы, вакуумных клапанов и прецизионного натекателя с электронным блоком управления. Для создания малых давлений кислорода в сверхвысоковакуумной камере электронного микроскопа использовался твердотельный источник кислорода на основе двуокиси бария. Твердотельный источник представляет собой трубку из тонкостенного металла, заполненную двуокисью бария и закрепленную в держателе с контактными площадками из тантала. Нагрев источника кислорода осуществлялся пропусканием постоянного электрического тока.

Результаты

Поверхность кремния (111) при сублимации. Исходная атомно-чистая поверхность кремния (111) была получена в процессе термического отжига подложки при температуре 1300 °С в сверхвысоковакуумных условиях в течение нескольких минут. После отжига поверхность кристалла содержала систему регулярно расположенных атомных ступеней, пред-

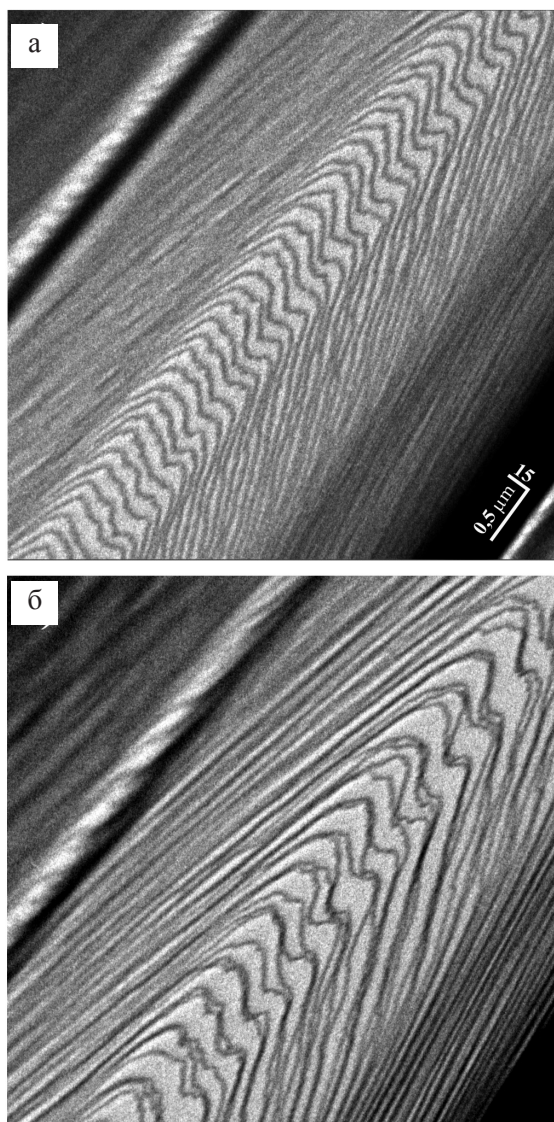


Рис. 1. ОЭМ-изображения поверхности кремния (111) с системой регулярных ступеней (а) и эшелонов ступеней (б) после высокотемпературного отжига в сверхвысоковакуумной камере при 900 °С

ставленных на ОЭМ-изображении (рис. 1, а), в виде тонких извилистых линий темного контраста. Атомные ступени, высота которых на (111) поверхности кремния составляет 0,31 нм, ограничивают области более светлого контраста, представляющие собой сингулярные террасы. При температурах подложки выше 830 °С наблюдалось перемещение атомных ступеней по поверхности кристалла в направлении вышележащих террас. На рис. 1, а это соответствует направлению из левого нижнего в правый верхний угол изображения. Перемещение атомных ступеней обусловлено процессом сублимации кристалла, при котором происходит удаление атомов с поверхности кристалла в пар. Механизм удаления атомов

можно представить в виде последовательно-го отрыва атома из края ступени, диффузией по террасе и последующей десорбции атома кремния в газовую фазу [14; 15].

Экспериментально обнаружено, что скорость перемещения атомных ступеней в процессе сублимации кристалла зависит от температуры и расстояния между атомными ступенями [16; 17]. Температурная зависимость скорости движения ступеней описывается экспоненциальным законом с энергией активации $4,2 \pm 0,2$ эВ, величина которой близка к энтальпии сублимации кремния [18]. Детальные исследования морфологии поверхности кремния при повышенных температурах показали, что распределение ступеней на поверхности кристалла не всегда оказывается равномерным. Было обнаружено, что в условиях нагрева кристалла кремния пропусканием постоянного электрического тока при определенных температурах на поверхности нарушается регулярное расположение атомных ступеней и формируется система эшелонов ступеней [19].

Эшелон ступеней представляет собой область на поверхности кристалла, содержащую скопление близкорасположенных атомных ступеней. На рис. 1, б представлено ОЭМ-изображение начальных стадий образования эшелонов атомных ступеней на поверхности кремния (111). Следует отметить, что в результате сближения атомных ступеней на поверхности кристалла сформировались участки с малой плотностью атомных ступеней и, соответственно, большими террасами (ср. рис. 1, а и б). В работах [19; 20] показано, что формирование эшелонов атомных ступеней при нагреве кристалла пропусканием постоянного электрического тока наблюдается в определенных температурных интервалах. Так, при пропускании электрического тока в направлении нижележащих террас эшелонирование атомных ступеней происходит в интервалах температур подложки 830–1 050 и 1 250–1 350 °С. При изменении полярности приложенного к кристаллу напряжения (смене направления протекания электрического тока) формирование эшелонов наблюдается при температурах 1 050–1 250 °С и выше 1 350 °С.

Для объяснения наблюдаемых перестроек атомных ступней на поверхности кристалла обычно используется два подхода. Первый из них включает в рассмотрение существование эффективного заряда адатома кремния [16].

Влияние электрического тока на распределение атомных ступеней на поверхности кристалла указывает на существование дрейфа адатомов по поверхности полупроводника под действием электрического поля. Первое теоретическое обоснование эффекта кинетической нестабильности морфологии поверхности при резистивном нагреве кристалла электрическим током было предложено С. Стояновым [21; 22]. Он включил в классическую теорию Бартон, Кабреры, Франка (БКФ) [14] внешнюю силу, действующую на эффективный заряд адатомов. Другой подход основан на предположении об изменении свойств атомной ступени. Предполагается, что при определенных температурах не все адатомы, достигающие ступень в процессе диффузионного массопереноса, встраиваются в ступень [23; 24]. Часть адатомов может пересекать ступень, не взаимодействуя с ней. Теоретические расчеты показывают, что такой переход к нелокальному транспорту может привести к возникновению нестабильности атомных ступеней в процессе сублимации кристалла.

С. Мисбах и др. [2] указывают на возможное влияние поверхностных вакансий на процессы эшелонирования атомных ступеней. Авторы этой теоретической работы включили поверхностные вакансии в рассмотрение процесса сублимации кристалла, нагреваемого постоянным электрическим током. Основываясь на гипотезе существования эффективного заряда поверхностных вакансий, исследователи предположили, что в приложенном электрическом поле вакансии будут двигаться в направлении, противоположном направлению движения адатомов. На основании сделанных предположений было показано, что изменение распределения атомных ступеней на поверхности кристалла, наблюдаемое при смене направления нагревающего электрического тока, обусловлено электромиграцией поверхностных вакансий. Несмотря на повышенный интерес к проблеме эшелонирования атомных ступеней на поверхности кремния, на данный момент нет экспериментальных подтверждений или опровержений влияния поверхностных вакансий на процессы эшелонирования атомных ступеней. Это, по-видимому, обусловлено трудностями в формировании и управлении ансамблем вакансий на поверхности кристалла.

Следует отметить, что термическое травление кремния в малых потоках кислорода может приводить к существенному изменению морфо-

логии поверхности [3; 25–27]. Основные особенности взаимодействия кислорода с поверхностью кремния рассмотрены в работах [9; 10]. Интересные результаты анализа трансформаций поверхности кремния на начальных стадиях травления кислородом чистых поверхностей кремния были получены методами сверхвысоковакуумной электронной микроскопии [4–8; 28] и сканирующей туннельной микроскопии (см., например: [29; 30]). С помощью метода СВВ-ОЭМ Шимузу и др. [26] показали, что при температуре выше 500 °C напуск кислорода в камеру электронного микроскопа приводит к смещению атомных ступеней в направлении вышележащих террас и образованию отрицательных островков – ямок травления глубиной в одно межплоскостное расстояние. Это было связано с формированием поверхностных вакансий в результате удаления атомов кремния с поверхности в виде монооксида кремния SiO.

В работе [7] авторы использовали процесс термического травления для получения тонких кремниевых пленок в просвечивающем электронном микроскопе. Толщина полученных пленок кремния (111) составила 10–20 нм после травления поверхности кислородом при температуре 750–800 °C. Исследования взаимодействия кислорода с поверхностью кремния (100) [3; 6] показали формирование на террасах отрицательных островков эллиптической формы. Соотношение больших и малых осей эллипса составило примерно 1 : 7. На соседних террасах большие оси эллипсов были направлены перпендикулярно. Такая форма островков и их относительное расположение объясняются анизотропией диффузии вакансий на поверхности кремния (100), связанной с наличием поверхностной реконструкции (1 × 2). Формирование похожих островков также наблюдалось при травлении поверхности кремния (111) атомами группы галогенов (Br, Cl, I) [31] и при бомбардировке поверхности кремния атомами Xe [32; 33]. Несмотря на разные способы формирования поверхностных вакансий (химические реакции, ионное облучение), существенное влияние вакансий на морфологию поверхности кремния очевидно и требует детального исследования.

Адсорбция кислорода на грани кремния (111). Напуск кислорода в сверхвысоковакуумную камеру при значениях давления кислорода меньше некоторого критического P_{cr} не приводил к заметному изменению интенсивности

как основных, так и сверхструктурных дифракционных рефлексов [34]. На ОЭМ-изображениях поверхности кремния не происходило изменения электронно-микроскопического контраста, но наблюдалось направленное перемещение атомных ступеней в сторону вышележащих террас.

На рис. 2 представлена серия ОЭМ-изображений, являющихся фрагментами видеозаписи, процесса термического травления поверхности кремния (111) при 920 °С и различных давлениях кислорода. Нагрев кристалла осуществлялся пропусканием постоянного электрического тока в направлении вниз по ступеням. Такое направление было выбрано для создания условий эшелонирования атомных ступеней на поверхности кремния. При напуске кислорода в камеру образца было зарегистрировано смещение атомных ступеней в результате термического травления поверхности кремния. Увеличение давления кислорода приводило к увеличению скорости смещения атомных ступеней и уменьшению размеров террас. Из измерений скорости смещения атомных ступеней по поверхности кремния и среднего расстояния между ступенями были определены скорости травления поверх-

ности, которые составили 0,05 (а), 0,12 (б), 0,16 (в) и 0,25 МС/с (г). Смена направления, нагревающего кристалл постоянного электрического тока, как и в случае эшелонирования при сублимации, приводила к трансформации системы эшелонов в систему регулярно расположенных ступеней.

Эксперименты показывают, что в процессе термического травления поверхности кремния по ступенчато-слоевому механизму эшелонирование ступеней в интервале температур 850–1 050 °С происходит при том же направлении электрического тока, что и в случае сублимации (см. рис. 2). Иными словами, при напуске кислорода эшелоны ступеней на поверхности кремния сохранялись в условиях нагрева кристалла пропусканием постоянного электрического тока в направлении нижележащих террас, а система регулярных ступеней формировалась в случае, когда электрический ток протекал в противоположном направлении. Более того, исследования морфологии поверхности кремния во втором (1 050–1 250 °С) и третьем (1 250–1 350 °С) температурных интервалах эшелонирования, проведенные в условиях адсорбции кислорода, также не показали значительных измене-

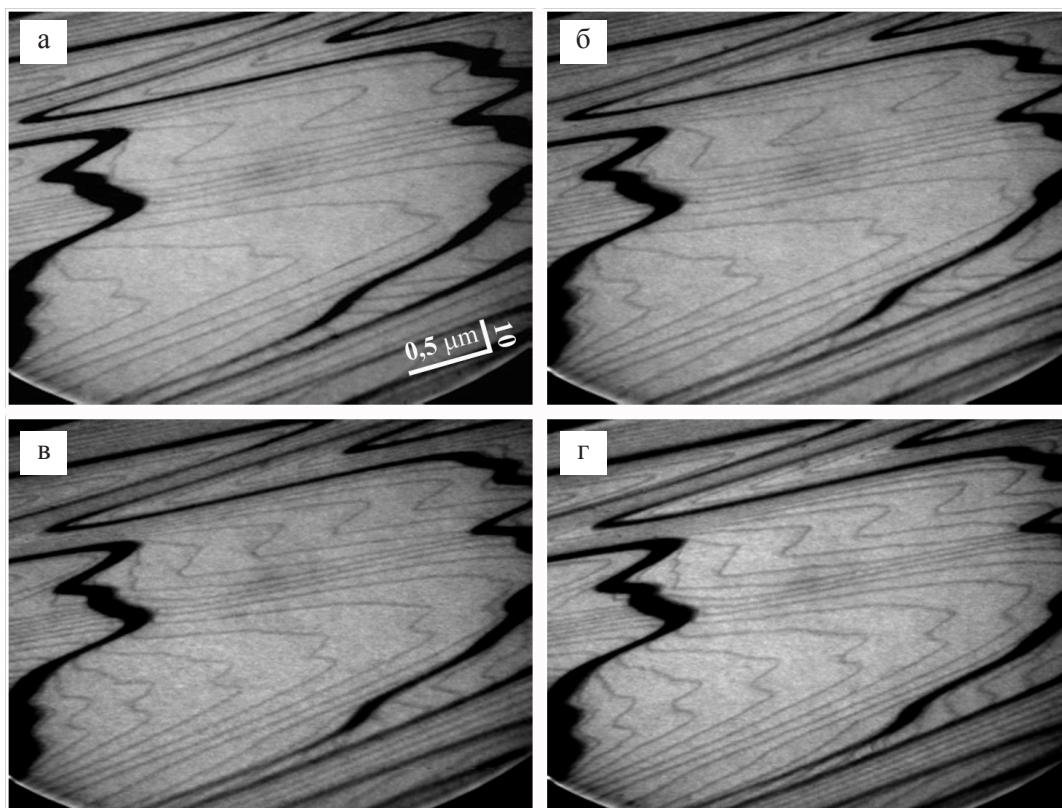


Рис. 2. Серия ОЭМ-изображений поверхности кремния (111) при температуре 920 °С в условиях термического травления при различных давлениях кислорода P_1 (а) < P_2 (б) < P_3 (в) < P_4 (г)

ний в распределении атомных ступеней по сравнению со случаем сублимации. Однако следует заметить, что в случае, когда на поверхности изначально были сформированы маленькие эшелон, состоящие из трех-пяти ступеней, напуск кислорода при температуре подложки 900 °С приводил к исчезновению эшелонов и формированию системы регулярно расположенных ступеней [35].

Важными параметрами, характеризующими процессы изменения морфологии поверхности кремния при термическом отжиге и травлении, являются равновесный поток атомов кремния с поверхности кристалла j_0 , который может быть вычислен из данных по равновесному давлению пара кремния P_0 , и поток молекул газа на поверхность кремния z_0 , зависящий от давления газа P в камере образца. Расчеты, проведенные с помощью молекулярно-кинетической теории, показывают, что в процессе термического травления кремния кислородом при температурах менее 850 °С и давлениях газа более $1,0 \times 10^{-9}$ мм рт. ст. количество атомов кремния, испаряющихся с единицы площади поверхности в единицу времени, будет меньше количества молекул кислорода, испытывающих соударение с поверхностью кристалла. Это означает, что если все молекулы кислорода, соударяющиеся с поверхностью кремния, прореагируют с кремнием, то скорость травления поверхности будет превышать скорость испарения кристалла уже при давлении 10^{-9} мм рт. ст.

С увеличением давления кислорода в сверхвысоковакуумной камере следует ожидать увеличения плотности поверхностных вакансий и соответственно более высоких скоростей травления поверхности. Это подтверждается проведенными измерениями скоростей движения атомных ступеней при термическом травлении поверхности кремния кислородом при различных давлениях газа (рис. 3). Нестабильность эшелонов, состоящих из небольшого количества ступеней, связывается с наблюдаемым в экспериментах уменьшением размеров террас. Изменение размеров террас, расположенных между эшелонами ступеней (см. рис. 2), по-видимому, обусловлено уменьшением эффективной длины миграции адатома кремния вследствие появления дополнительных стоков в виде поверхностных вакансий. Заметим, что среднее расстояние между атомными ступенями на атомно-чистой поверхности кремния при сублимации, согласно работе [36], зависит

от температуры. С увеличением температуры от 1050 до 1200 °С расстояние между ступенями уменьшалось, что было связано с формированием вакансий на поверхности в процессе сублимации кремния.

Совокупность полученных экспериментальных данных, характеризующих поведение атомных ступеней при взаимодействии с кислородом, позволяет предположить, что в рассматриваемом вакансионном механизме термического травления присутствие на поверхности кристалла ансамбля вакансий не влияет на механизмы эшелонирования атомных ступеней, однако может приводить к уменьшению диффузионной длины адатомов кремния. Это может быть объяснено либо отсутствием заряда поверхностной вакансии во всем исследованном интервале температур подложки 850–1260 °С, либо тем фактом, что механизм травления поверхности не связан с образованием поверхностных вакансий, и наблюдаемые эффекты обусловлены диффузией и взаимодействием адатомов кислорода с атомами ступени. Для выяснения наиболее вероятного механизма термического травления поверхности кремния кислородом необходимы дополнительные исследования.

Расчет концентрации вакансий и адатомов в рамках БКФ. Поверхностная диффузия детально рассмотрена в теории Бартона, Кабреры, Франка (БКФ) [14]. Согласно этой теории, движение атомных ступеней по поверхности сублимирующего кристалла обусловлено процессами испарения атомов с поверхности кристалла. Процесс испарения атомов можно представить в виде нескольких последовательных стадий: отрыв атома

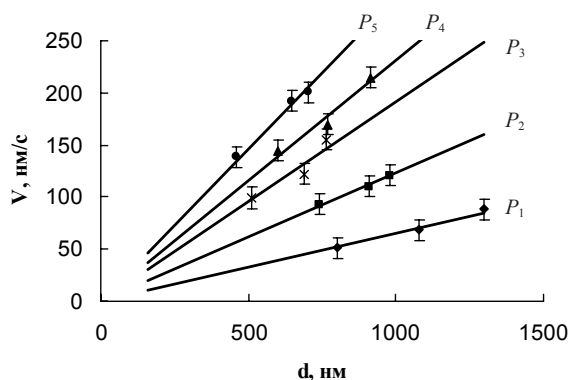


Рис. 3. Экспериментальные зависимости скорости смещения атомных ступеней V на поверхности кремния (111) от размеров террас d при различных давлениях кислорода ($P_1 < P_2 < P_3 < P_4 < P_5$)

из излома ступени и диффузия вдоль ступени, затем отрыв атома от ступени и диффузия по террасе и, наконец, испарение с террасы в пар. Учет влияния поверхностных вакансий на диффузионные процессы, протекающие на поверхности кристалла, приводит к появлению системы нелинейных дифференциальных уравнений второго порядка [37]. Эти уравнения описывают изменение концентрации адатомов и вакансий на террасе между атомными ступенями. Для учета процессов генерации вакансий, инициированных адсорбцией атомов кислорода, а также диффузии вакансий в объем кристалла, введем в систему уравнений дополнительные члены, учитывающие эти процессы. Внешний источник вакансий постоянной мощности эквивалентен добавлению в правую часть диффузионного уравнения для вакансий константы F :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \nabla^2 \rho - \frac{\rho}{\tau_p} - K \rho \sigma + K \rho_0 \sigma_0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \Lambda \nabla^2 \sigma - \frac{\sigma}{\tau_\sigma} - K \rho \sigma + K \rho_0 \sigma_0 + F, \quad (2)$$

где ρ , σ – соответственно, концентрации адатомов и вакансий; ρ_0 , σ_0 – равновесные концентрации адатомов и вакансий; D , Λ – коэффициенты поверхностной диффузии адатома и вакансии; τ_p , τ_σ – времена жизни адатома и вакансии в состоянии адсорбции на террасе; K – коэффициент, учитывающий процессы генерации и аннигиляции адатомов и вакансий на террасе. Поясним некоторые члены системы уравнений (1), (2): $D \nabla^2 \rho$, $\Lambda \nabla^2 \sigma$ – диффузионные члены, описывающие поверхностную диффузию адатомов и вакансий; $K \rho_0 \sigma_0$, $K \rho \sigma$ – скорости генерации и аннигиляции пар адатом – вакансии на террасе; $-\rho/\tau_p$, $-\sigma/\tau_\sigma$ – члены, учитывающие испарение адатома и уход вакансии в объем, соответственно.

Следует отметить, что в системе нелинейных дифференциальных уравнений (1), (2) не учитывается образования кластеров вакансий и адатомов. Однако даже при таком упрощении система уравнений трудна для аналитического решения. Рассмотрим случай, когда скорость испарения адатомов с поверхности кристалла не велика. Тогда можно предположить незначительные изменения плотности адатомов и вакансий. Введем величины $\delta \rho$ и $\delta \sigma$, малые по сравнению с равновесными значениями концентрации адатомов и вакансий:

$$\rho = \rho_0 + \delta \rho, \quad (3)$$

$$\sigma = \sigma_0 + \delta \sigma. \quad (4)$$

Линеаризуем дифференциальные уравнения, подставив выражения (3), (4) в уравнения (1) и (2):

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\delta \rho)}{\partial t} = & D \nabla^2 \delta \rho - \left(\frac{1}{\tau_p} + K \sigma_0 \right) \cdot \delta \rho - \\ & - K \rho_0 \delta \sigma + \left(-\frac{\rho_0}{\tau_p} \right), \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\delta \sigma)}{\partial t} = & \Lambda \nabla^2 \delta \sigma - \left(\frac{1}{\tau_\sigma} + K \rho_0 \right) \cdot \delta \sigma - \\ & - K \sigma_0 \delta \rho + \left(-\frac{\sigma_0}{\tau_\sigma} \right) + F. \end{aligned} \quad (6)$$

В случае, когда скорость движения ступени по поверхности кристалла мала по сравнению с темпами диффузии адатомов и вакансий (т. е. ситуация, близкая к равновесию), значения производных $\frac{\partial(\delta \rho)}{\partial t}$, $\frac{\partial(\delta \sigma)}{\partial t}$ можно приравнять к нулю. Тогда линеаризованные уравнения примут вид:

$$D \nabla^2 \delta \rho - \left(\frac{1}{\tau_p} + K \sigma_0 \right) \cdot \delta \rho - K \rho_0 \delta \sigma = \frac{\rho_0}{\tau_p}, \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \Lambda \nabla^2 \delta \sigma - \left(\frac{1}{\tau_\sigma} + K \rho_0 \right) \cdot \delta \sigma - \\ - K \sigma_0 \delta \rho + F = \frac{\sigma_0}{\tau_\sigma}. \end{aligned} \quad (8)$$

Получим систему линейных неоднородных дифференциальных уравнений второго порядка. Граничные условия, в соответствии с данными работы [37], запишем таким образом, чтобы на ступенях концентрация адатомов и вакансий была равновесной:

$$\rho(\pm l/2) = \rho_0, \quad (9)$$

$$\sigma(\pm l/2) = \sigma_0. \quad (10)$$

Тогда решения системы уравнений (5), (6) для относительного изменения концентраций адатомов и вакансий в случае различных скоростей генерации вакансий из внешнего источника будут выглядеть, как показано на рис. 4. График распределения относительного изменения концентраций адатомов $\delta \rho(x)$ (пунктирные линии) и вакансий $\delta \sigma(x)$ (сплошные линии), в условиях, близких к равновесным, также представлен на рис. 4.

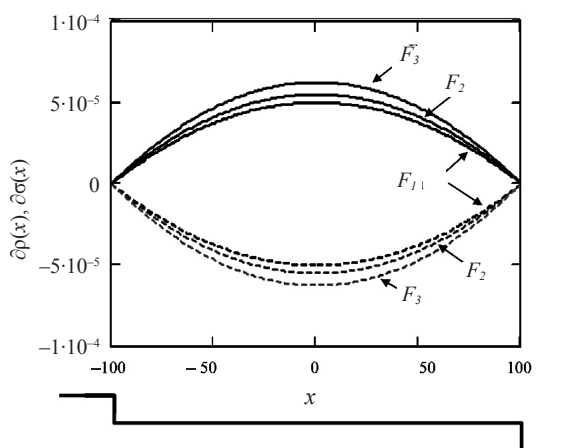


Рис. 4. Результаты расчетов относительных изменений концентраций адатомов $\delta\rho(x)$ (пунктирная линия) и поверхностных вакансий $\delta\sigma(x)$ (сплошная линия) на террасе между атомными ступенями для различных скоростей генерации вакансий ($F_1 < F_2 < F_3$)

Расстояние между ступенями $l = 200$, где за единицу длины принято расстояние между соседними положениями адсорбции для адатома на поверхности кремния (111). На ступенях выполняются граничные условия (9), (10), соответствующие поддержанию равновесных концентраций. В середине террасы ($x = 0$) наблюдается уменьшение концентрации адатомов и увеличение концентрации вакансий за счет испарения и аннигиляции пар адатом – вакансия.

Сравнение расчетных значений с экспериментальными данными. Приведем оценки некоторых параметров, используемых в диффузионных уравнениях (7), (8). Согласно экспериментальным данным [38; 39], вблизи температуры сверхструктурного перехода на поверхности кремния (111) равновесная концентрация адатомов кремния ρ_0 составляет величину порядка $0,2 \text{ МС}$. Свободная энергия адатома составляет $E_s = 0,15 \text{ эВ}$. Следовательно, энергия испарения адатома с террасы W_s , равная разнице полной энергии испарения W и свободной энергии адатома E_s , составляет $4,05 \text{ эВ}$. Тогда время жизни адатома до испарения в пар $\tau_p = 1,4 \times 10^4 \text{ с}$. Коэффициент диффузии $D = 2 \times 10^{-8} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ определяется через энергию активации поверхностной диффузии U_s , которая, согласно данным работ [40; 41], составляет порядка $1,3 \text{ эВ}$. В работе [42] сообщается, что энергия активации диффузии вакансии в объеме кремния порядка $4,1 \text{ эВ}$. Тогда характерное время жизни вакансии на террасе, определяемое процессом стока вакансии

в объем кристалла, составляет $\tau_v = 2,2 \times 10^4 \text{ с}$. Скорость испарения в наших условиях определяется как отношение равновесной концентрации адатомов к времени жизни адатома $\rho_0/\tau_p = 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

Согласно классическим представлениям, равновесные концентрации адатомов и вакансий на поверхности кристалла, определяемые через свободные энергии образования адатомов и вакансий, в условиях равновесия одинаковы – $\rho_0 = \sigma_0$. Однако это справедливо только при условии малости ρ_0 и σ_0 по сравнению с поверхностной плотностью атомов n_0 , т. е. когда адатомы можно рассматривать как идеальный газ. Поясним это на простом примере, рассматривая формирование адатома и вакансии на поверхности кристалла в модели Косселя. Образование адатома можно представить как перемещение атома из положения адсорбции в изломе на ступени в положение адсорбции на террасе. В этом процессе необходимо разорвать три связи, образованные атомом в изломе с ближайшими соседними атомами кристалла, и образовать одну связь с атомом террасы. Таким образом, полностью разрываются только две связи. Аналогичным образом образование поверхностной вакансии может быть представлено как отрыв атома из террасы и встраивание в излом на ступени. При этом разрываются пять связей атома террасы с соседними атомами кристалла, и формируются три связи в положении адсорбции на изломе. Суммарное изменение количества полностью разорванных связей составляет опять только две связи. Следовательно, в рамках такой простой модели равновесные концентрации адатомов и вакансий должны быть равны.

Следует заметить, что экспериментальные работы [38; 39] показывают наличие значительного количества адатомов на поверхности кремния при температурах около 900°C , в то время как при более высоких температурах (вблизи температуры плавления кремния) отмечается увеличение концентрации вакансий [19; 43]. Это свидетельствует о различных энергиях формирования адатомов и вакансий на поверхности кремния. По-видимому, для более точного расчета энергии формирования точечных дефектов необходимо учитывать энергию релаксации решетки вокруг дефекта, а также принимать во внимание эффекты, обусловленные не только ближайшими к дефекту соседями, но и атомами,

расположенными во второй и третьей координационных сферах. Анализ литературных источников показывает, что экспериментальное определение равновесной плотности поверхностных вакансий не проводилось, что связано, по-видимому, с трудностями регистрации малых концентраций вакансий. Тем не менее оценить величину равновесной концентрации поверхностных вакансий можно, анализируя скорость перемещения атомных ступеней по поверхности кристалла.

В случае травления поверхности кремния кислородом, скорость генерации вакансий из внешнего источника можно выразить через давление газа. Если предположить, что в наших экспериментальных условиях все молекулы кислорода реагируют с атомами кремния с образованием пары вакансий и что коэффициент прилипания молекулы кислорода к поверхности равен единице, то скорость генерации вакансий на поверхности кремния будет равна удвоенному количеству молекул кислорода, адсорбирующихся на единицу площади поверхности кристалла в единицу времени:

$$F = 3,51 \cdot 10^{22} \cdot \frac{2P}{(MT)^{1/2}},$$

где P – давление газа над поверхностью, M – относительная молекулярная масса газа, T – термодинамическая температура газа. С увеличением скорости генерации вакансий F на поверхности наблюдается увеличение концентрации вакансий σ и уменьшение концентрации адатомов ρ в центре террасы. Очевидно, с увеличением концентраций поверхностных

вакансий и адатомов увеличивается поток точечных дефектов к атомным ступеням. В рамках рассматриваемой модели скорость перемещения атомной ступени определяется потоками атомов и вакансий к ступени. Скорость движения ступени, согласно [37], можно выразить через градиенты концентраций по формуле:

$$V = 2D \frac{\rho_0}{n_0} \frac{\partial \rho}{\partial x} (l/2) - 2\Lambda \frac{\sigma_0}{n_0} \frac{\partial \sigma}{\partial x} (l/2).$$

На рис. 5 представлены графики зависимости скорости ступени от скорости генерации F для террас различной ширины (a) и от размеров террасы для различных значений F (b). Полученные расчетные зависимости качественно описывают экспериментальные данные по скорости смещения атомных ступеней на поверхности кремния (111) при различных давлениях кислорода P и размерах террас d (см. рис. 5). С увеличением скорости генерации вакансий F наблюдается увеличение скорости смещения атомной ступени. Причем для ступеней с большими террасами скорость смещения ступеней больше при постоянном значении F .

Для рассматриваемого случая малых отклонений концентраций от равновесных значений скорость ступени зависит от величин равновесной концентрации адатомов и вакансий ρ_0, σ_0 . Совпадение расчетной и экспериментально измеренной скорости движения ступени достигается при значениях $\sigma_0 = 0,023$. Иными словами, равновесная концентрация вакансий при этих температурах должна быть на

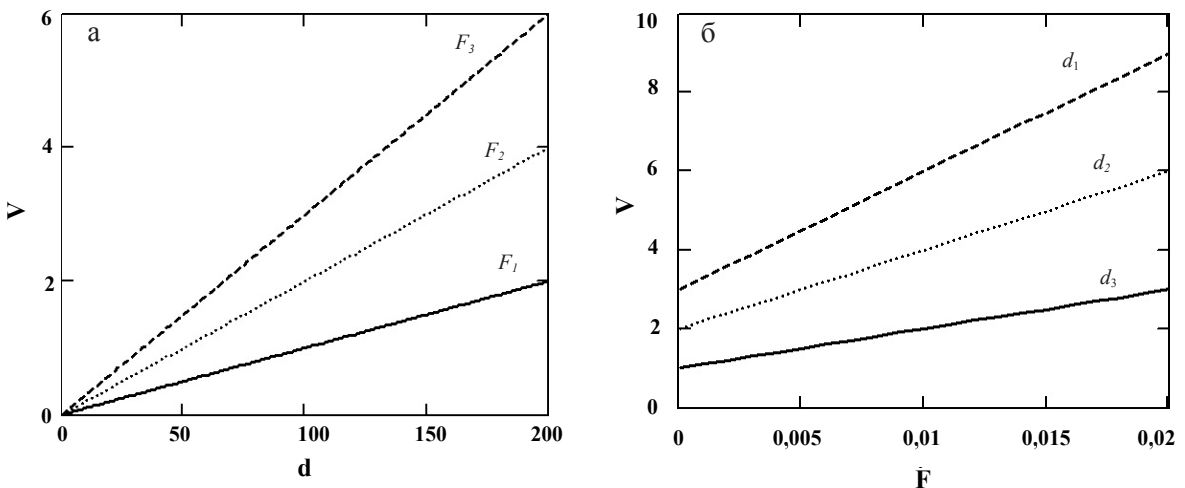


Рис. 5. Результаты расчетов зависимости скорости ступени V от скорости генерации вакансий F для террас различной ширины (b) и размеров террасы d при различных значениях скорости генерации вакансий F (a)

порядок меньше равновесной концентрации адатомов, что согласуется с экспериментальными данными, полученными другими авторами. В частности, это объясняет тот факт, что при быстром охлаждении кремния от 900 °C до комнатной температуры на поверхности (111) наблюдается образование двумерных «положительных» островков, в то время как скопления вакансий не формируется.

Заключение

В заключение отметим, что проведенные исследования указывают на влияние адсорбции молекулярного кислорода на распределение атомных ступеней на поверхности кремния в условиях резистивного нагрева подложки пропусканием электрического тока. Полученные экспериментальные и расчетные данные позволяют провести оценки равновесных концентраций поверхностных вакансий на поверхности кремния.

Список литературы

1. Латышев А. В., Асеев А. Л. Атомные ступени на поверхности кремния // Новосибирск: СО РАН, 2006. 242 с.
2. Misbah C., Pierre-Louis O., Pimpinelli A. Advacancy-induced step bunching on vicinal surfaces. // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51. P. 17283.
3. Kahata H., Yagi K. The effect of surface anisotropy of Si(001)2×1 on hollow formation in the initial stage of oxidation as studied by reflection electron microscopy // Surf. Sci. 1989. Vol. 220. P. 131.
4. Shimuzu N., Tanishiro Y., Takayanagi K. et al. On the vacancy formation and diffusion on the silicon (111) 7×7 surfaces under exposures of low oxygen pressure studied by in situ reflection electron microscopy // Surf. Sci. 1987. Vol. 191. P. 28.
5. Hannon J. B., Bartelt M. C., Bartelt N. C. et al. Etching of the Si (001) surface with molecular oxygen // Phys. Rev. Lett. 1998. Vol. 81. P. 4676.
6. Kahata H., Yagi K. Preferential diffusion of vacancies perpendicular to the dimers on Si(100) 2×1 surfaces studied by UHV REM // Jap. J. Appl. Phys. 1989. Vol. 28. P. L1042.
7. Ozawa S., Yamanaka A., Kobayashi K. A new technique to produce clean and thin silicon films in situ in a UHV electron microscope for TEM-TED studies of surfaces. // Jap. J. Appl. Phys. 1990. Vol. 29. P. L655.
8. Murooka K., Tanishiro Y., Takayanagi K. Dynamic observation of oxygen-induced step movement on the Si (111) 7×7 surface by high-resolution reflection electron microscopy // Surf. Sci. 1992. Vol. 275. P. 26.
9. Lander J. J., Morrison J. Low voltage electron diffraction study of the oxydation and reduction of silicon // J. Appl. Phys. 1962. Vol. 33. P. 2089.
10. Smith F. W., Ghidini G. Reaction of oxygen with Si (111) and (100): critical conditions for the growth of SiO₂ // J. Electrochem. Soc. 1982. Vol. 129. P. 1300.
11. Osakabe N., Tanishiro Y., Yagi K. et al. Image contrast of dislocation and atomic steps on (111) silicon surface in reflection electron microscopy // Surf. Sci. 1981. Vol. 102. P. 424.
12. Latyshev A. V., Krasilnikov A. B., Aseev A. L. Application of UHV REM for the study of clean silicon surface in sublimation, epitaxy and phase transitions // Microscopy Research and Technique. 1992. Vol. 20. P. 341.
13. Крошков А. А., Баранова Э. А., Якушенко О. А. и др. Устройство для дифференциальной сверхвысоковакуумной откачки электронного микроскопа // ПТЭ. 1985. № 1. С. 199.
14. Бартон В., Кабрера Н., Франк Ф. Рост кристаллов и равновесная структура их поверхностей. // Элементарные процессы роста кристаллов. М.: Иностран. лит., 1959. С. 10–109.
15. Латышев А. В. Атомные процессы на поверхности кристалла: Учеб. пособие. Новосибирск. 2006. 96 с.
16. Латышев А. В., Асеев А. Л., Красильников А. Б. и др. Поведение моноатомных ступеней на поверхности Si (111) при сублимации в условиях нагрева электрическим током // Докл. АН. 1988. Т. 300. С. 84.
17. Alfonso C., Heyraud J. C., Metois J. J. About the sublimation of Si surfaces vicinal of (111) // Surf. Sci. Lett. 1993. Vol. 291. P. L745.
18. Honig R. E. Sublimation studies of silicon in the mass spectrometer // J. Chem. Phys. 1954. Vol. 22. P. 1610–1611.
19. Latyshev A. V., Aseev A. L., Krasilnikov A. B. et al. Transformations on clean Si (111) stepped surface during sublimation // Surf. Sci. 1989. Vol. 213. P. 157–169.
20. Homma Y., McClelland R. J., Hibino H. DC-resistive-heating-induced step bunching on vicinal Si (111) // Jap. J. Appl. Phys. 1990. Vol. 29. P. L2254.

21. *Stoyanov S.* Formation of bilayer steps during growth and evaporation of Si(001) vicinal surfaces // *Europhys. Lett.* 1990. Vol. 11. P. 361.
22. *Stoyanov S.* Heating current induced conversion between 2×1 and 1×2 domains at vicinal (001) Si surfaces – Can it be explained by electromigration of Si adatoms? // *Jap. J. Appl. Phys.* 1990. Vol. 29. P. L659.
23. *Stoyanov S., Tonchev V.* Properties and dynamic interaction of step density waves at a crystal surface during electromigration affected sublimation // *Phys. Rev. B.* 1998. Vol. 58. P. 1590.
24. *Jeong H.-C., Weeks J. D.* Effects of step–step interactions on the fluctuations of an individual step on a vicinal surface and its wavelength dependence // *Surf. Sci.* 1999. Vol. 432. P. 101–114.
25. *Donig F., Feltz A., Kulakov M. et al.* Gas phase etching of Si(111)- 7×7 surfaces by oxygen observed by scanning tunneling microscopy // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 1993. Vol. 11. P. 1955.
26. *Shimizu N., Tanishiro Y., Kobayashi K. et al.* Reflection electron microscope study of the initial stages of oxidation of Si (111)- 7×7 surfaces // *Ultramicroscopy.* 1985. Vol. 18. P. 453.
27. *Latyshev A. V., Kosolobov S. S., Nasimov D. A. et al.* Atomic steps on the single crystal surface studied by in situ UHV Reflection Electron Microscopy // *Crystal Growth / Eds. M. Kotrla et al. Atomistic Aspects of Epitaxial Growth.* Kluwer Academic Publishers. 2002. P. 281.
28. *Doi T., Ishizaka A., Ichikawa M. et al.* Observation of 1-nm-high structures on a Si (001) surface using a differential interference optical microscope. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1995. Vol. 34. P. 2986.
29. *Wurm K., Kliese R., Hong Y. et al.* Evolution of surface morphology of Si (100)-(2×1) during oxygen adsorption at elevated temperatures // *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 50. P. 1567.
30. *Ando A., Sakamoto K., Miki K. et al.* Oxidation of spatially controlled atomically flat Si (001) surface // *Appl. Surf. Sci.* 1998. Vol. 130–132. P. 197.
31. *Itchkawitz B. S., McEllistrem M. T., Boland J. J.* Equivalent Step Structures along Inequivalent Crystallographic Directions on Halogen-Terminated Si (111)-(1×1) Surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 1997. Vol. 78. P. 1.
32. *Williams F. J., Aldao C. M., Gong Y. et al.* Why Si (100) steps are rougher after etching? // *Phys. Rev. B.* 1997. Vol. 55. P. 13829.
33. *Bedrossian P., Klitsner T.* Anisotropic vacancy kinetics and single-domain stabilization on Si (100)- 2×1 // *Phys. Rev. Lett.* 1992. Vol. 68. P. 646.
34. *Косолобов С. С., Асеев А. Л., Латышев А. В.* In situ исследование взаимодействия кислорода с поверхностью кремния (111) методом сверхвысоковакуумной отражательной электронной микроскопии // *ФТП.* 2001. Т. 35. С. 1084.
35. *Latyshev A. V., Nasimov D. A., Savenko V. N. et al.* In situ REM studies of a Si (111) stepped surface during gold adsorption and oxygen treatments // *Inst. Phys. Conf. Ser.* 2002. Vol. 169. P. 153.
36. *Homma Y.* Sublimation and phase transitions on Si (111) surface observed by ultrahigh vacuum scanning electron microscopy // *Surf. Rev. and Lett.* 1998. Vol. 5. P. 685.
37. *Pimpinelli A., Villian J.* What does an evaporating surface look like? // *Physica A.* 1994. Vol. 204. P. 521–542.
38. *Latyshev A. V., Krasilnikov A. B., Sokolov L. V. et al.* REM study of clean Si (111) surface reconstruction during the (7×7)-(1×1) phase transition // *Surf. Sci.* 1991. Vol. 254. P. 90.
39. *Yang Y.-N., Williams E. D.* High atom density in the « 1×1 » phase and origin of the metastable reconstructions on Si (111) // *Phys. Rev. Lett.* 1994. Vol. 72. P. 1862.
40. *Latyshev A. V., Aseev A. L., Krasilnikov A. B. et al.* Initial stages of silicon homoepitaxy studied by in situ reflection electron microscopy // *Phys. Stat. Sol. (a).* 1989. Vol. 113. P. 421.
41. *Latyshev A. V., Krasilnikov A. B.* In situ REM study of silicon surface during MBE processes // *Materials Science Forum.* 1991. Vol. 69. P. 159.
42. *Bracht H., Haller E. E.* Silicon self-diffusion in isotope heterostructures // *Phys. Rev. Lett.* 1998. Vol. 81. P. 393.
43. *Homma Y., Hibino H., Ogino T. et al.* Sublimation of the Si (111) surface in ultrahigh vacuum // *Phys. Rev. B.* 1997. Vol. 55. P. R10237.

М. Д. Ефремов, С. А. Аржанникова, В. А. Володин, Г. Н. Камаев, Д. В. МаринИнститут физики полупроводников СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: efremov@isp.nsc.ru

НАНОМЕТРОВЫЕ КЛАСТЕРЫ И НАНОКРИСТАЛЛЫ КРЕМНИЯ *

Статья посвящена рассмотрению серии результатов полученных оптическими, электронными методами исследования нанокристаллов кремния, помещенных в различные среды. Одним из объектов нашего изучения являлись нанопыли кремния, полученные при воздействии мощного пучка электронного ускорителя ЭЛВ-6 (ИЯФ) на монокристаллическую кремниевую мишень с последующим испарением и собиранием атомов кремния в кристаллиты шарообразной формы. От нанопорошка кремния, полученного таким образом, был зарегистрирован сигнал фотолюминесценции в видимой области с широким спектром излучения от красного до голубого. Методом плазмохимического осаждения пленок кремния, его нитридов и оксидов, с помощью наносекундных лазерных воздействий проведено изучение образования нанокристаллов кремния в аморфном кремнии и диэлектриках. При лазерных обработках наблюдалась фазовая трансформация нанокластеров, проявлявшаяся в изменении фононного спектра включений кремния, регистрировавшегося методом Рамановской спектроскопии. Обнаружены особенности в виде ступенчатой вольт-амперной характеристики, свидетельствующие о возможном вкладе кулоновского ограничения тока, протекающего в одноэлектронном режиме через нанокристаллы в диэлектрике. Проведено предварительное исследование процессов зарядки-разрядки электронных состояний на границе между кремнием и окислами методами измерения дифференциальных емкости и проводимости на переменной частоте при обмене носителями заряда с кремниевыми кластерами в диэлектрике. Экспериментальные результаты сопровождаются оценками, теоретическими выкладками, поясняющими физические механизмы наблюдавшихся явлений, которые в основном содержатся в статьях авторов. В работе обозначаются перспективы использования наблюдаемых эффектов при создании приборных воплощений в области кремниевой нано-, микро- и широкоформатной электроники, таких как плоские экраны, элементы памяти, слаботочные тонкопленочные нанотранзисторы, светоизлучающие диоды.

Введение

Несмотря на то, что в последние годы усиленное внимание уделяется нанообъектам разного рода, интерес к включениям малых размеров, изменяющих свойства материалов, стал проявляться сравнительно давно. Среди примеров, которые можно упомянуть – использование цветных стекол, которые в основе своей являются окислом кремния, но малые добавки других материалов, в том числе и сферической формы, приносят окраску. Этот эффект нашел применение еще в древности. В последнее время такое изменение оптических свойств материалов вызывает широкий научный интерес при создании так называемых оптических кристаллов, где включения были бы упорядочены.

Кремний – непрозрачный в видимой области материал, и будучи помещенным в прозрачную среду его оксидов или нитридов может приводить к модификации их оптических характеристик. Непрозрачность кремния, определяется тем, что при освещении светом в нем происходят электронные переходы, поглощающие фотоны в видимом диапазоне. С тем чтобы понять природу таких электронных переходов, надо предварительно рассказать, как формируются уровни электронных энергий в кристалле кремния.

Каждый атом характеризуется спектром электронных уровней. При сближении атомов происходит увеличение числа электронных состояний на каждом из уровней, и формируются зоны так называемых разрешенных

* Авторы настоящей работы благодарны соавторам публикаций и проведенных работ, касающихся тематики статьи: С. П. Бардаханову, В. В. Болотову, А. В. Вишнякову, А. К. Гутаковскому, Г. М. Жарковой, В. Я. Зырянову, Г. А. Качурину, С. А. Кочубею, А. В. Кретинину, Д. В. Марину, И. Г. Неизвестному, А. А. Попову, Р. А. Салимову, И. В. Самсоновой, В. А. Смирновой, В. А. Терехову, Д. И. Тетельбауму, Л. И. Фефиной, С. Г. Черковой, А. Г. Черкову, В. Ф. Шабанову.

состояний. Зона, соответствующая валентным электронам, т. е. электронам, занимающим наивысшие электронные уровни в атомах, называется валентной зоной. В полупроводниках следующая зона разрешенных состояний называется зоной проводимости и отделена от валентной энергетическим зазором, называемым запрещенной зоной полупроводника. На рис. 1 схематично показано распределение потенциала электрона в электрическом поле соседних атомов кремния, периодически расположенных с расстоянием между ними a . Штриховкой обозначены разрешенные зоны состояний – валентная и проводимости с зазором между ними в 1,12 эВ, а ниже показаны следующие нижележащие на 100 эВ разрешенные зоны, соответствующие L2, L3 уровням электронов в атоме кремния. При переходе электрона из валентной зоны в зону проводимости в окрестности того места, из которого перешел электрон, остается нескомпенсированный положительный заряд, называемый дыркой. Дырки и электроны взаимодействуют с атомами в кристалле. Теоретическое рассмотрение этого взаимодействия привело к тому, что электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне стали считать свободными и описывать в качестве элементарных частиц в полупроводнике. Но факт, что эффективные массы, приписываемые электронам и дыркам, имеют значения масс, меньшие или большие массы элементарного электрона, говорит о том, что это не совсем элементарные частицы, а так называемые квазичастицы, спектр которых характеризует электронное взаимодействие в полупроводниках.

При описании кристаллитов нанометровых размеров, для электронов и дырок применяется квантовая теория, позволяющая оценить

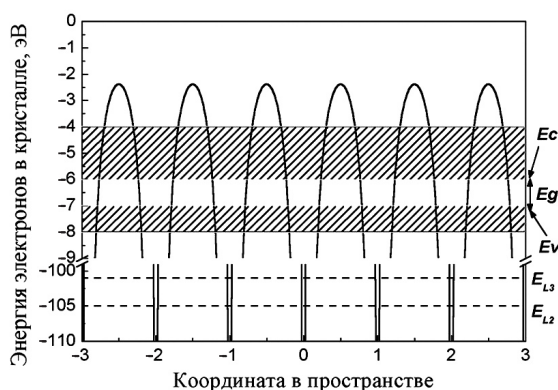


Рис. 1. Схематичное распределение потенциальной энергии электрона в электрическом поле кристаллической решетки

видоизменение гетероструктур с нановключениями. Сложные квантово-механические расчеты на основе взаимодействия отдельных атомов и электронов наталкиваются на значительные трудности из-за большого числа атомов даже в нанометровых кристаллах. Так, в нанокристалле размером 4 нм число атомов составляет тысячи, что и снижает достоверность расчетов электронных свойств. Однако для больших размеров имеются подходы, основанные на расчете электронного спектра свободных квазичастиц электронов и дырок в условиях ограничения размеров распространения их волновых функций. Оказалось, что качественно такие расчеты в приближении эффективной массы коррелируют с результатами сложных квантово-механических расчетов из первых принципов. Так, для электронов в зоне проводимости нанокристалла появляется дискретный спектр энергий и также, но с другими значениями, для дырок в валентной зоне.

Актуальность: фундаментальный и прикладной аспекты

Нанокристаллы кремния в более широком диапазоне, материалах, таких как его оксиды и нитриды, проявляют квантовые свойства при температурах вплоть до комнатных, что имеет практический интерес в реализации приборов на основе диэлектриков с нанокристаллами кремния. В традиционной кремниевой технологии, благодаря которой и появилось большое разнообразие полупроводниковых приборов, нитриды и оксиды использовались в качестве изоляторов. Стремались к тому, чтобы изолировать рабочую область прибора от управляющего затвора с тем, чтобы минимизировать токи утечки. Достигнутые характеристики оксида и нитрида кремния позволили создать полевые транзисторы, в том числе и для силовой электроники. Но можно использовать диэлектрики с контролируемыми токами утечки для создания приборов нового типа. Это уже проявилось при реализации элементов памяти с островками кремния, встроенными в диэлектрик, которые служили центрами хранения заряда в так называемой перепрограммируемой памяти, или флэш-памяти. Островки кремния заряжаются при протекании тока через диэлектрик и могут разряжаться при подаче большого напряжения на структуру. В настоящее время речь

идет о том, чтобы в качестве островков кремния использовать нанокристаллы кремния с тем, чтобы уменьшить размеры полупроводниковых приборов и в дальнейшем увеличить число элементов на одном чипе.

Квантование электронов и дырок в пределах нанокристалла приводит к модифицированию свойств материала, причем за счет квантования расширяется спектр электронных переходов. В оптике это проявляется в том, что наблюдается излучение от нанокристаллов в видимом диапазоне спектра, а в электронике – в проводимости традиционных диэлектриков, протекание тока через которые может регулироваться наличием наперед заданной концентрацией нанокристаллов. Особенности протекания тока через нанокристаллы в широкозонном материале, а также и механизмы излучения света при электронных переходах с их участием составляют интересный предмет для научного изучения.

Методы создания нанокристаллов

Научный и практический интерес к нанокристаллам породил сравнительно большое количество методов их получения. Среди разнообразия методов можно отметить те, о которых пойдет речь в дальнейшем. Одним из методов является диффузионное собирание атомов кремния в нанокристаллы в газовой фазе. Для испарения кремния в газ используются мощные радиационно-лучевые обработки монокристаллического или поликристаллического чистого кремния. В работе применялся электронный ускоритель, мощный фокусированный пучок которого расплавлял и испарял в атмосферу кремний, в которой атомы кремния собирались в нанокристаллы [1].

Другим методом является собирание атомов кремния в разреженной атмосфере прекурсоров (моносилана) и газа-носителя (аргона, азота), в которой зажигалась плазма. Формирование нанокластеров может происходить как в атмосфере, так и на поверхности при росте пленки. Характерная температура подложки может быть около 50–300 °С, что применимо для низкотемпературной плазмохимической технологии изготовления приборов [2]. Модификация структуры встроенных кластеров кремния, полученных таким методом, может быть осуществлена с применением мощных эксимерных лазеров, что и было проделано в эксперименте. Еще одним методом получе-

ния пленок диэлектриков с нанокристаллами, которому посвящено большое количество работ, является использование ионной имплантации кремния, когда ионы кремния внедрялись в качественные пленки термического оксида [3]. При дальнейших высокотемпературных обработках около 1200 °С, часть кремния трансформировалась в кристаллическую фазу в виде шарообразных включений в оксиде кремния.

Экспериментальные методы исследования

Полученные экспериментальные образцы были исследованы оптическими методиками: методом комбинационного рассеяния света, фотолюминесценции, пропускания и поглощения света, фотопроводимости, эллипсометрии. Кратко можно описать методики следующим образом. Регистрировалось комбинационное неупругое рассеяние света (КРС) на фононах, т. е. колебаниях решетки, для которых в кристалле имеются оптические и акустические моды. Свет рассеивается на оптических фононах, при этом происходит потеря энергии падающего фотона и рождается новый фотон с энергией, меньшей на энергию оптического фонона. Энергия оптического фонона характеризует силу связи между атомами кремния в кристалле и зависит от окружения. Так, для монокристаллического кремния в спектрах КРС наблюдается линия 520,6 см⁻¹, а для аморфного кремния – широкая линия с максимумом около 480 см⁻¹. Для нанокристаллов положение линии КРС варьируется с изменением размера. Квантово-механическое описание процесса КРС связывает с падающим фотоном рождение электронно-дырочной пары, может быть, даже на виртуальных уровнях энергии, после чего электрон или дырка отдают энергию фонону или другой квазичастице, а потом рекомбинируют с излучением фотона на комбинационной частоте, меньшей частоты упавшего фотона на частоту фонона (квазичастицы). Спектр комбинационных фотонов регистрируется, и по разнице положения пиков в нем по сравнению с частотой падающих фотонов определяется спектр квазичастиц в материале.

Фотолюминесценция происходит также с возбуждением кристалла потоком фотонов, но генерируемые электронно-дырочные пары могут релаксировать обычно до характерных уровней энергии в кристалле, электроны – до

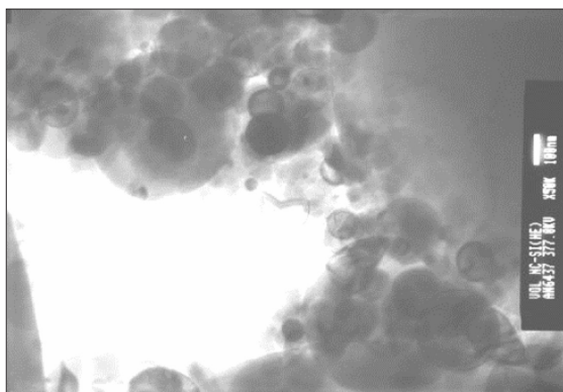


Рис. 2. Снимок электронной микроскопии нанопорошка кремния, полученного распылением

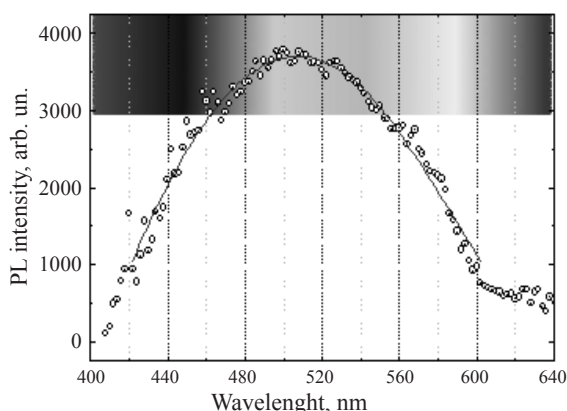


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции нанопорошка кремния

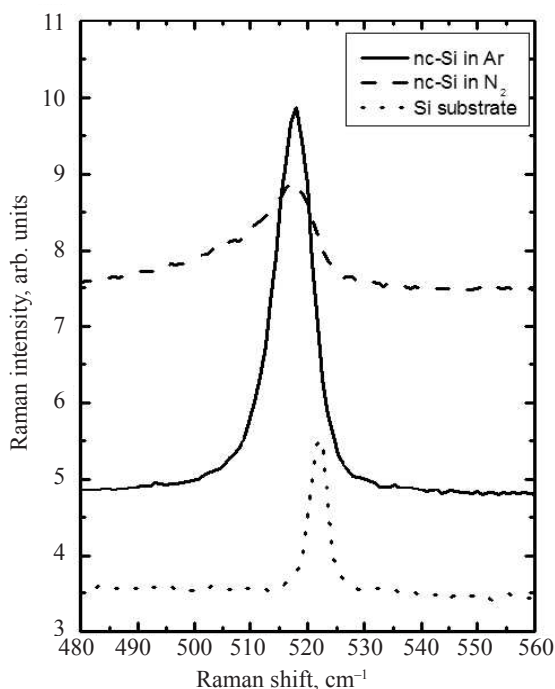


Рис. 4. Спектры КРС кристаллического кремния и нанопорошков

края зоны проводимости, а дырки – до края валентной зоны, и только затем происходит их рекомбинация с излучением, характерным для кристалла, свечения. Энергия пиков в спектре непосредственно отражает спектр электронных уровней в кристалле. Причем оптические переходы могут проходить через промежуточные уровни энергии в запрещенной зоне.

В методике пропускания света образец освещается излучением с различной длиной волны, и поглощение происходит тогда, когда энергия света совпадает с разницей разрешенных электронных уровней энергии в кремнии. Вследствие того, что кремний обладает диэлектрической проницаемостью, часть света может отражаться.

В методе эллипсометрии рассматривается отражение эллиптически поляризованного света от слоистых образцов и вычисляется значение диэлектрической проницаемости и толщины пленок.

При измерении вольт-амперных характеристик измеряется ток при изменении подаваемого напряжения на структуру и температуры образца.

Измерения дифференциальных емкости и проводимости осуществлялось модуляционным методом, когда на структуру подается и постоянное напряжение, и малая переменная добавка, на частоте которой измеряется сигнал методом синхронного детектирования.

Для контроля структуры применялись оптическая и электронная микроскопия. Спектр состояний в валентной и зоне проводимости регистрировался с использованием рентгеновского излучения с возбуждением электронов с нижележащих оболочек кремния.

Нанопорошок кремния из отдельных кристаллитов

В эксперименте с электронным испарением кремния были получены нанопорошки кремния в виде порошка, электронная фотография которого показана на рис. 2 [4]. Не рассматривая технологические сложности изготовления такого материала, приведем основные результаты изучения свойств нанопорошка. Методом ФЛ наблюдался широкий спектр, покрывающий диапазон от красного до голубого (рис. 3).

Как уже говорилось выше, объемный кристаллический кремний не светится в видимом диапазоне. Это связано с шириной запрещен-

ной зоны кремния 1,12 эВ, значение которой соответствует краевой длине волны возможного излучения и поглощения. И тем самым длина волны возможного излучения лежит в ближней инфракрасной области спектра. Однако при ограниченных размерах кристаллитов квантование раздвигает зону оптических переходов, и излучение может появляться в видимой области спектра, т. е. быть видно глазом.

Широта спектра ФЛ, возможно, характеризует разброс распределения по размерам. Особо мелкие нанокристаллы дают голубое свечение, а большего размера могут светиться в красной области (см. рис. 2, 3).

Процесс поясняется на энергетической диаграмме. Поскольку нанопорошок после получения находился в воздушной атмосфере, то поверхность наночастиц могла покрыться слоем естественного окисла, в котором также могут быть состояния, участвующие в излучении фотолуминесцентного сигнала. Следует подчеркнуть, что полностью окисленные наночастицы не обнаруживали такого широкого спектра фотолуминесценции. Наличие кремния в наночастицах доказывают приведенные спектры КРС (рис. 4), в которых виден сигнал от монокристаллического кремния, сдвинутый по энергии из-за малых размеров наночастиц. На рисунке высокого разрешения (рис. 5) видны кристаллическая структура внутреннего устройства наночастицы и граница раздела со слоем окружающего естественного окисла [5].

Зародыши в аморфной фазе кремния

Плазмохимическим способом можно осадить как аморфный кремний, так и оксиды, нитриды кремния с включениями кремния при сравнительно низких температурах – 50–300 °С. Затем с помощью лазерного воздействия трансформировать структуру аморфного кремния в кристаллическое состояние. Процесс трансформации имеет отношение к фазовым переходам первого рода и идет с первоначальным образованием зародышей новой фазы, появляющимся в результате теплового воздействия. Импульсные лазерные обработки позволяют локально нагревать пленку с зародышами, не перегревая подложку. Особенно важно это в случае использования не тугоплавких подложек, в частности стекла, пластика.

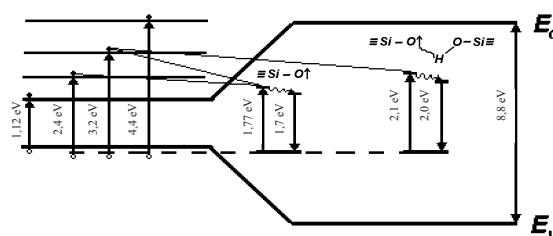
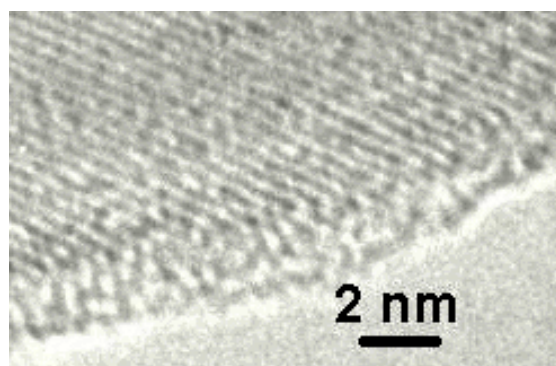


Рис. 5. Снимок электронной микроскопии высокого разрешения окисленной границы наночастицы кремния и энергетическая диаграмма границы

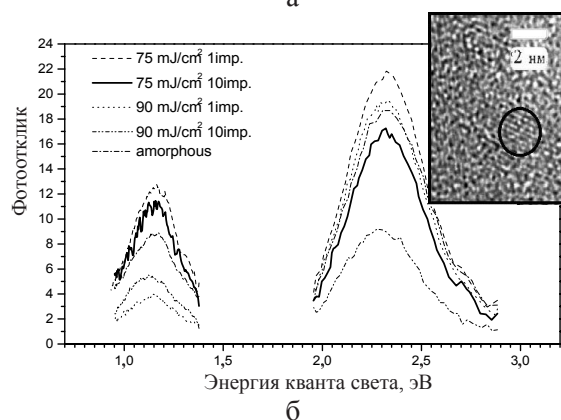
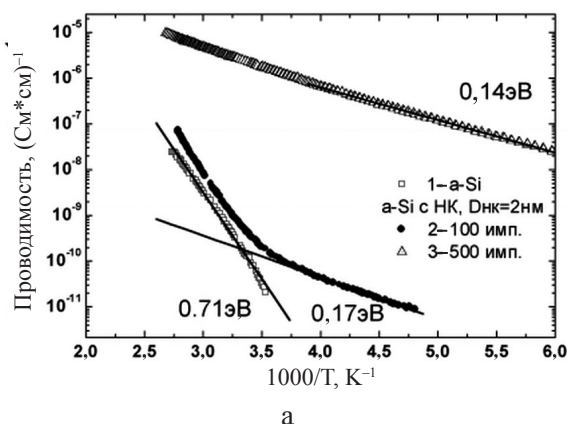


Рис. 6. Температурная зависимость проводимости (а): исходной пленки α -Si и пленок с нанокристаллами, введенными лазерными обработками 80 мДж/см² с количеством импульсов 100 и 500 соответственно; фото ЭДС (б)

На рис. 6, б приведены фотографии зародышей кристаллической фазы в аморфном кремнии, полученные при разных плотностях энергии воздействия лазером. Можно варьировать размер формирующихся зародышей при изменении плотности энергии воздействия. Интересно влияние наличия нанокристаллов на свойства пленок аморфного кремния. Так, в зависимости темновой проводимости от температуры было обнаружено резкое изменение эффективной энергии активации (см. рис. 6, а). Концентрация кристаллической фазы была ниже порога детектирования около 1 %, но нанокристаллиты наблюдались методом высокого разрешения (см. рис. 6) [6]. И даже такая малая добавка нанометровых кристаллитов выявила существенное изменение темновой проводимости аморфной пленки. При повышении концентрации нанокристаллов наблюдалось стабильное уменьшение энергии активации проводимости в широком диапазоне температур (см. рис. 6, а).

Расчеты проводимости и уровня Ферми в пленках с нанокристаллами подтвердили влияние нанокластеров и выявили стремление уровня Ферми к одному из уровней размерного квантования в нанокристалле при понижении температуры. При этом выбор уровня, к которому стремится уровень Ферми, определяется степенью легирования аморфных

пленок кремния дополнительными электрически активными примесями (рис. 7, б). Положение электронных уровней в кристалле (см. рис. 7, а) рассчитывалось в приближении эффективной массы, значения которой брались для электронов и дырок из работы [7]. Анализ структуры нанокристаллов показал, что около 90 % из них могут быть направлены кристаллографической осью [110] вдоль нормали к подложке, а около 30 % еще и одинаково ориентированы в планарных направлениях. При дальнейших лазерных или термических обработках введенные в аморфную пленку кристаллиты могут расти, за счет чего пленка может полностью кристаллизироваться. Одинаково ориентированные кристаллиты хорошо стыкуются, имея малоугловые расхождения на границах, при дальнейшем росте и столкновении [8]. Так были получены пленки поликремния на стекле, пластике с предельными температурами нагрева 350, 150 °C соответственно [9]. Такие пленки нашли широкое практическое применение в области создания плоских экранов, основным активным управляющим элементом которых является тонкопленочный транзистор (ТПТ), по типу – полевой транзистор.

В аморфном кремнии локализация волновых функций в нанокристалле происходит из-за неупорядоченности окружающей его

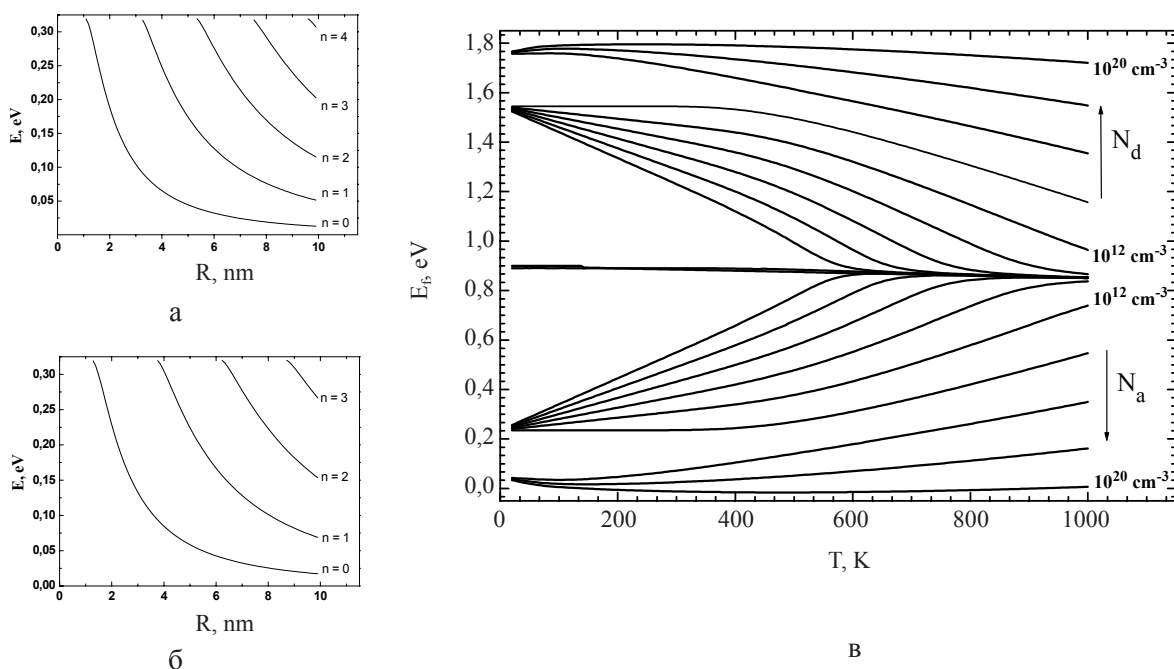


Рис. 7. Энергетический спектр электронов (а) и дырок (б) в нанокристалле Si, помещенном в матрицу α -Si; в – расчетная температурная зависимость уровня Ферми в α -Si с учетом мелкой примеси и нанокристаллов кремния $N_{nc} = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

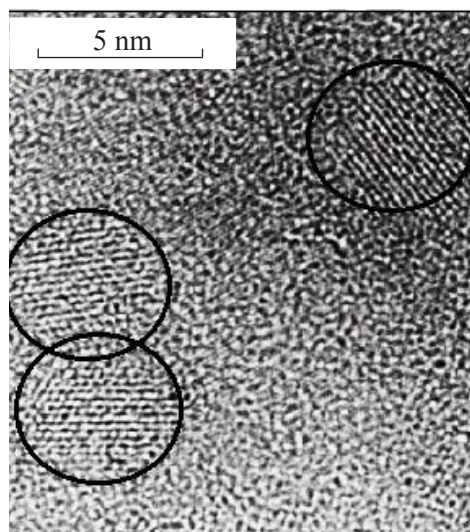


Рис. 8. Снимок нанокристаллов кремния в SiO_2 пленке, сделанный высокоразрешающей электронной микроскопией

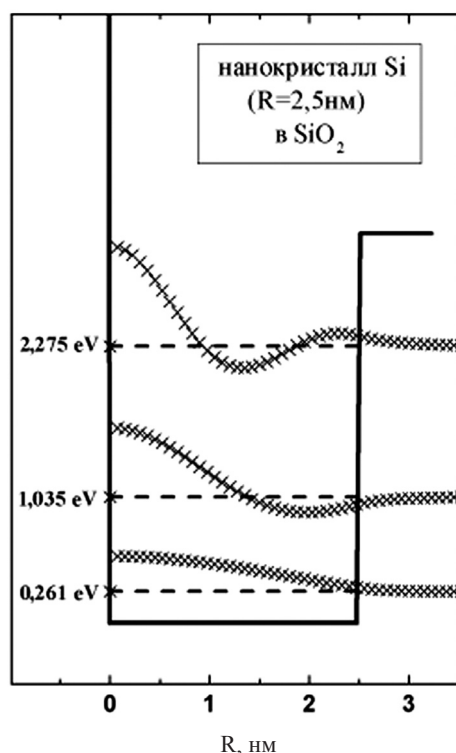


Рис. 9. Расчет дискретного электронного спектра и волновых функций нанокристалла кремния в SiO_2 пленке

матрицы. Так, в аморфном кремнии границы зоны проводимости и валентной зоны флуктуируют в пространстве, вследствие отсутствия трансляционной симметрии, характерной для кристалла. Как следствие, волновая функция электрона с энергий, большей E_c , может быть локализована. Длина локализации в аморфном кремнии и определяет степень ло-

кализации волновой функции электрона в нанокристалле в зависимости от номера квантового уровня.

Нанокластеры и нанокристаллы в диэлектрике

Помещенные в более широкозонный материал нанокристаллы (рис. 8) представляют собой также объект, проявление квантовых свойств которого может наблюдаться при комнатных температурах. Локализация волновых функций в данном случае происходит из-за барьеров для электронов и дырок (рис. 9). Барьер для электронов составляет 3,2 и 2,0 эВ при помещении нанокристалла в оксид и нитрид

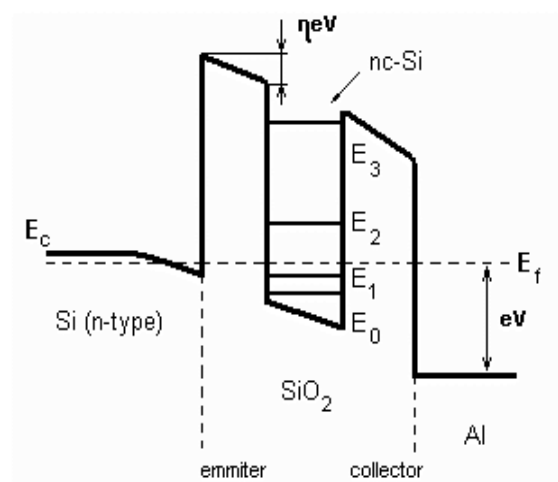


Рис. 10. Энергетическая диаграмма МДП-структуры с нанокристаллом кремния в диэлектрике

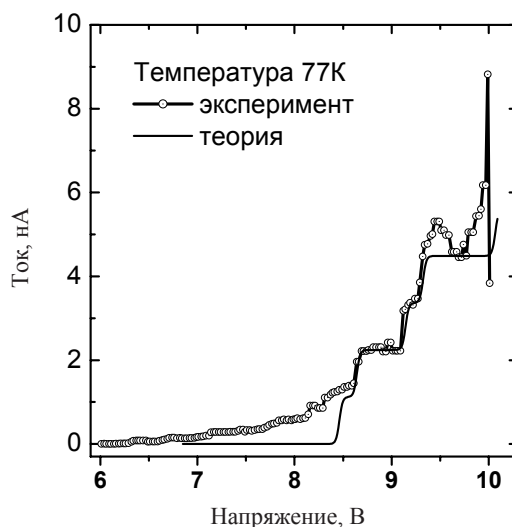


Рис. 11. Экспериментальная и расчетная вольт-амперная характеристика МДП-структуры с нанокристаллами в SiO_2 пленке

кремния, тогда как для дырок эти величины составляют значения 4,34 и 1,5 эВ соответственно. Для нанокристаллов кремния в диэлектрике также наблюдается фотолюминесценция. Но можно ожидать более интересные электронные свойства нанокристаллических включений в диэлектрике.

Так, на рис. 11 приведена вольтамперная характеристика структуры металл / оксид кремния / кремний (МОП) с нанокристаллическими включениями в диэлектрике (рис. 10), фотография которых показана на рис. 8. При температуре жидкого азота 77 К наблюдалась ступенеобразная I–V характеристика, которая объяснена теоретическим расчетом, приведенным на том же рисунке [10]. Видно хорошее согласие между расчетом и вольтамперной характеристикой. Физически это объясняется тем, что инкрустация нанокристаллов в диэлектрик влияет на пути протекания тока через диэлектрический слой. При понижении температуры проводимость диэлектрика падает, но наличие нанокристаллов может приводить к действию цепочек проводимости по состояниям в них. Если в цепочке проводимости имеется один нанокристалл, то при попадании одного электрона в него из эмиттера он заряжается, и его энергия повышается на величину электростатической энергии заряженного шара. Для очень маленьких нанокристаллов эта величина может быть весьма существенна, и попадание следующего электрона будет затруднено до тех пор, пока не повысится напряжение, подаваемое на структуру. Электрон, попавший в нанокристалл, может выйти из него в коллектор с какой-то вероят-

ностью. Если вероятность попадания выше вероятности выхода, то нанокристалл может быть большее время заряжен, и перенос заряда осуществляется по одному электрону. При повышении напряжения – по два электрона и т. д. Избыточные электроны должны занимать разные уровни в нанокристалле из-за квантово-механического ограничения и запрета Паули. Поскольку каждому последующему электрону приходится занимать все более высокие уровни, то и токовая характеристика имеет ступенеобразный характер при подаче все большего напряжения на структуру. Теоретическое обоснование наблюдаемого кулоновского ограничения тока через квантовую точку приведено, например, в работе [11], в которой выведены выражения для тока, протекающего с учетом резонансного туннелирования через барьеры с эмиттером и коллектором. Для образца в данной работе толщина окисла кремния была слишком большой, чтобы обеспечить туннелирование однократным прыжком. Поэтому электрону приходилось осуществлять транспорт по состояниям в диэлектрике, возможно связанным с избыточными атомами кремния, не собравшимися в нанокристаллические включения. Этому способствовало и достаточно широкое пространственное распределение атомов кремния в оксиде кремния, внедренных с помощью ионной имплантации.

Для нитрида и оксида кремния, полученных плазмохимическим способом с избытком кремния, также наблюдались сигналы фотолюминесценции, комбинационного рассеяния света, пропускания света. Край оптического поглощения, так же как и сигнал фотолюминесценции, сдвигался в красную область при увеличении концентрации кремния, что по-

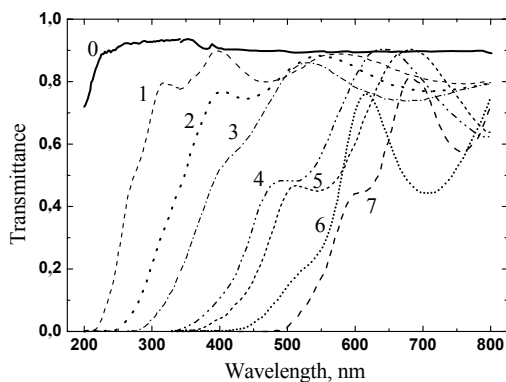


Рис. 12. Спектральная зависимость пропускания пленок SiN_x на кварцевой подложке, полученных плазмохимическим методом (кривые 1–7) и кварцевой подложки (кривая 0)

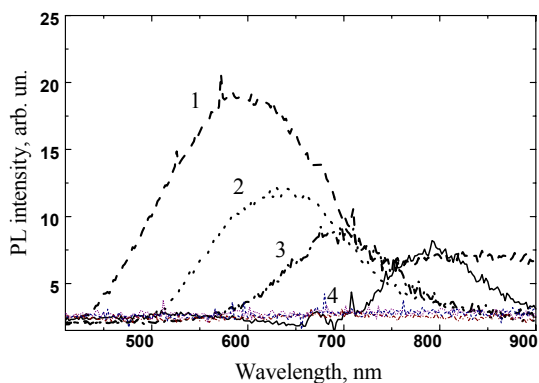


Рис. 13. Спектры фотолюминесценции пленок нитрида

казано на рис. 12 и 13. Дополнительные измерения эллипсометрии и подгонка оптических констант по спектрам пропускания света с учетом интерференции в пленках позволили установить взаимосвязь ширины оптической зоны и состава пленок нитрида кремния.

На основе полученных данных были изготовлены трехслойные пленки нитрида кремния с повышенной концентрацией атомов кремния в среднем слое диэлектрика. Лазерные обработки таких структур приводили к кристаллизации кластеров кремния. Для трехслойных пленок наблюдались интересные эффекты перезарядки состояний кремниевых кластеров. Измерения перезарядок осуществлялись с помощью методик $C-V$, $G-V$. Емкостные характеристики приведены на рис. 14. В отличие от стандартных высокочастотных $C-V$ -характеристик МДП-структур в эксперименте наблюдались два дополнительных изгиба в области перехода емкости полупроводника от инверсной к обогащенной. По отклонению емкости в этой области от стандартной можно рассчитать плотность состояний в приграничной области между кремнием и окислом. Расчеты отражены на рис. 15. Видно, что в энергетическом распределении состояний доминируют два пика плотности состояний, которые могут соответствовать состояниям в нанокристаллах или кластерах кремния. При изменении направления сканирования по напряжению величины пиков изменялись, что свидетельствует об изменении зарядового состояния кластеров в приграничной области диэлектрика рядом с подложкой кремния [12].

Для ряда образцов экспериментальная дифференциальная емкость МДП-структуры существенно превышала емкость диэлектрика, что обычно не наблюдается для стандартных структур. Такое превышение емкости объясняется участием нанокластеров кремния в диэлектрике в обмене зарядом с подложкой. При перезарядке нанокластеров переменный ток увеличивается, что и дает дополнительный сигнал в дифференциальную емкость [13]. Темп перезарядки определяется вероятностью обмена носителями заряда и зависит оттого, успевают ли носители заряда переместиться на состояния в диэлектрике при частоте измерения в эксперименте. С повышением частоты измерения эта избыточная емкость может уменьшаться, что и наблюдалось в эксперименте для трехслойных пленок SiO_x .

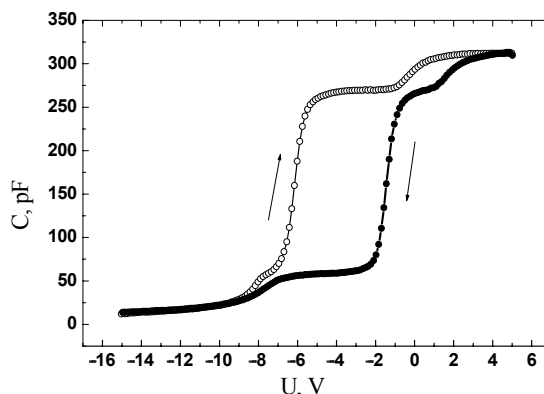


Рис. 14. Вольт-фарадная характеристика МДП-структур с нанокристаллическими включениями кремния в пленке нитрида

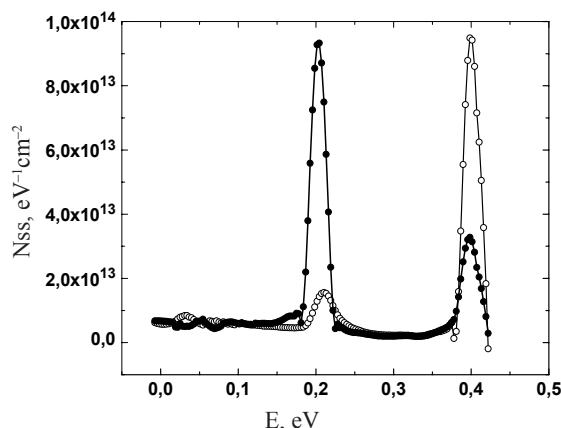


Рис. 15. Плотность состояний, рассчитанная по вольт-фарадным характеристикам

Потенциальные приборные применения

В настоящее время ведутся работы по созданию упорядоченных массивов нанокристаллических включений в диэлектрике с целью их дальнейшего научного изучения и реализации приборных воплощений. Активные матрицы на основе структур поликремния на стекле уже созданы и эффективно используются при создании экранов новых поколений. Ведутся научно-изыскательские работы и разработки для получения элементов памяти с нанокристаллами, тонкопленочных слаботочных транзисторов, «одноэлектронных» транзисторов. Идет поиск схемотехнических решений управления силовыми приборами на основе маломощных транзисторов в матричном исполнении, что актуально для создания плоских устройств отображения информации, матричных сенсоров видимого и рентгеновского излучения и др.

Список литературы

1. Бардаханов С. П. Радиация и наноструктуры / Наука в Сибири. № 5. 2006.
2. Arzhannikova S. A., Efremov M. D., Kamaev G. N. et al. Laser assisted formation on nanocrystals in plasma-chemical deposited SiN_x films // Solid State Phenomena. 2005. Vol. 108–109. P. 53–58.
3. Качурин Г. А., Тетельбаум Д. И., Марин Д. В. и др. Формирование кремниевых нанокристаллов в слоях SiO_2 при имплантации ионов Si с промежуточными отжигами // Физика и техника полупроводников. 2005. Т. 39, вып. 5. С. 582–586.
4. Ефремов М. Д., Марин Д. В., Аржанникова С. А. и др. Видимая фотолюминесценция нанопорошков кремния, созданных испарением кремния мощным электронным пучком // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 80, вып. 8. С. 619–622.
5. Терехов В. А., Иванов М. Г., Ефремов М. Д. и др. Структура и оптические свойства нанопорошков кремния. Аморфные и микрокристаллические полупроводники: Сб. тр. V Междунар. конф. СПб., 2006. С. 222–223.
6. Аржанникова С. А., Володин В. А., Ефремов М. Д. и др. Особенности электропроводности легированных пленок $\alpha\text{-Si:H}$ с нанокристаллами кремния // Физика и техника полупроводников. 2005. Т. 39, вып. 4. С. 472–478.
7. Burdov V. A. Dependence of the Optical Gap of Si Quantum Dots on the Dot Size // Semiconductors. 2002. Vol. 36. No. 10. P. 1154.
8. Ефремов М. Д., Болотов В. В., Володин В. А. и др. Образование нанокристаллов кремния с выделенной ориентацией (110) в аморфных пленках Si:H на стеклянных подложках при наносекундных воздействиях ультрафиолетового излучения // ФТП. 2002. Т. 36, вып. 1. С. 109–116.
9. Efremov M. D., Volodin V. A., Bolotov V. V. et al. Eximer laser and RTA stimulation of solid phase nucleation and crystallization in amorphous silicon films on glass substrates // J. Phys.: Cond. Mat. 8. 1996. P. 273–286.
10. Efremov M. D., Kamaev G. N., Volodin V. A. et al. Coulomb blockade in silicon nanocrystals embedded in SiO_2 matrix // Solid State Phenomena. 2003. Vol. 95–96. P. 629–634.
11. Averin D. V., Korotkov A. N., Likharev K. K. Theory of single-electron charging of quantum well and dots // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 44. No. 12. P. 6199–6211.
12. Аржанникова С. А., Ефремов М. Д., Володин В. А. и др. Наблюдение перезарядки кремниевых кластеров в нитриде кремния, полученном методом PCVD. Аморфные и микрокристаллические полупроводники: Сб. тр. V Междунар. конф. СПб., 2006. С. 255–256.
13. Arzhannikova S. A., Efremov M. D., Kamaev G. N. et al. Laser assisted formation on nanocrystals in plasma-chemical deposited SiN_x films // Solid State Phenomena. 2005. Vol. 108–109. P. 53–58.

Материал поступил в редколлегию 17.05.2007

НАПРЯЖЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК ИТТРИЙ-БАРИЕВОГО КУПРАТА: ИССЛЕДОВАНИЕ НА СКАНИРУЮЩЕМ ТУННЕЛЬНОМ МИКРОСКОПЕ

В данной статье, используя метод туннельной микроскопии и спектроскопии, исследуется доменная структура напряженных тонких высокотемпературных сверхпроводящих пленок иттрий-бариевого купрата. Граница между доменами интерпретируется малоуровневым деформационным потенциалом, в котором локализируются электроны. Наличие заряженной границы приводит к резкому снижению плотности критического тока сверхпроводящих пленок.

Введение

Высокотемпературная сверхпроводимость (ВТСП) является интенсивно развивающимся разделом физики конденсированного состояния. Несмотря на свою уже 20-летнюю историю, многие вопросы, в частности вопрос о природе ВТСП, остаются до сих пор открытыми [1; 2]. В ряду вопросов, требующих на наш взгляд внимания, является проблема напряженных состояний [3–5] и их влияние на свойства сверхпроводников [6–8], тем более что открываются новые прикладные возможности – создание на основе напряженных ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) пленок сверхчувствительных датчиков слабых магнитных полей СКВИДов (сверхпроводящий квантовый интерферометрический датчик) [9].

Получаемые высококачественные монокристаллические тонкие ВТСП YBCO пленки имеют высокие значения плотности критического тока, достигающие величины 10^7 A/cm^2 [10]. Однако данная величина оказывается слишком большой для изготовления СКВИДов с высокой чувствительностью. Существующие в настоящее время способы подавления плотности критического тока, такие как ступенчатые и бикристаллические переходы [11; 12], сложны в изготовлении. Напряженные пленки, получаемые методом быстрого охлаждения путем замораживания механических напряжений, позволили снизить плот-

ность критического тока до требуемых значений $10^3 \div 10^5 \text{ A/cm}^2$ [6] и по своим параметрам и свойствам полностью подходят для создания высокочувствительных СКВИДов [9].

Структура напряженных пленок

Напряженные ВТСП YBCO пленки напыляются методом лазерной абляции на подложки LaAlO_3 [13]. Напряженное состояние в YBCO пленках формируется методом быстрого охлаждения: при обычном выращивании монокристаллических пленок время остывания после процесса напыления составляет 30 мин, в случае напряженных пленок 3–10 мин, т. е. производится быстрая закалка. Уменьшение времени остывания уменьшает плотность критического тока [6]. Механические напряжения, возникшие в тонкой сверхпроводящей пленке из-за рассогласования параметров кристаллической решетки и коэффициентов термического расширения материалов пленки и подложки, не успевают релаксировать. Напыленная пленка находится в структурно-неоднородном состоянии после процесса напыления. Под воздействием упругого напряжения в структурно-неоднородном материале за счет концентраторов нано- и мезоскопических масштабов формируется неоднородное поле напряжений. На начальной стадии развития пластической деформации

в направлениях максимальных касательных напряжений формируются полосы локализованного сдвига. В областях, ограниченных полосами локализованной деформации внутри структурных элементов деформации, материал оказывается слабо деформированным и по структуре близок к монокристаллическим пленкам. Дальнейшее деформирование приводит к нарастанию локализованной пластической деформации, смещению и повороту блоков материала. Весь материал оказывается фрагментированным. Разрушение материала в дальнейшем происходит по границам сформировавшихся блоков [14]. Таким образом, напряженная пленка состоит из «доменов напряжений» – области с правильной кристаллической структурой. Границы между доменами являются областями с нарушенной кристаллической структурой и представляют собой деформационную потенциальную яму, в которой локализуются электроны. Естественно, что протекающий через такую границу сверхпроводящий ток будет взаимодействовать с электронами потенциальной ямы, что и обуславливает снижение плотности критического тока.

Эксперимент

Исследование напряженных ВТСП YBCO пленок проводилось с помощью сканирующего туннельного микроскопа СММ-2000Т (СТМ). На рабочий столик микроскопа помещалась напряженная пленка с известным

значением плотности критического тока, и производили сканирование выбранной области размером 6×6 мкм. Оптимальное значение тока для процесса сканирования составляло 10 нА, напряжения – 720 мВ, увеличение – 16 400 раз.

Поскольку СТМ позволяет определить зависимость туннельного тока от прикладываемого напряжения между иглой микроскопа и изучаемой поверхностью, т. е. производить измерение вольтамперных характеристик (ВАХ), был разработан способ [15], позволяющий определять точки на поверхности исследуемой YBCO пленки, в которых локализуется дефект с электронами. В случае идеальной поверхности ВТСП YBCO структуры ВАХ будет линейной, однако любые изменения типа проводимости, распределения энергетических уровней электронов в точках образца, связанные либо с изменением локального состава материала поверхности образца, либо с наличием дополнительных электрических потенциалов в локальных точках поверхности образца, влияют на вид ВАХ [16].

Методика эксперимента заключалась в следующем: на отсканированной области производилось измерение ВАХ с шагом 0,3–0,5 мкм. При каждом эксперименте делалось 160–200 измерений.

В результате были получены следующие зависимости туннельного тока, варьирующиеся от металлической и полупроводниковой зависимостей (рис. 1) до ВАХ, обладающих характерными максимумами (рис. 2). Видно, что

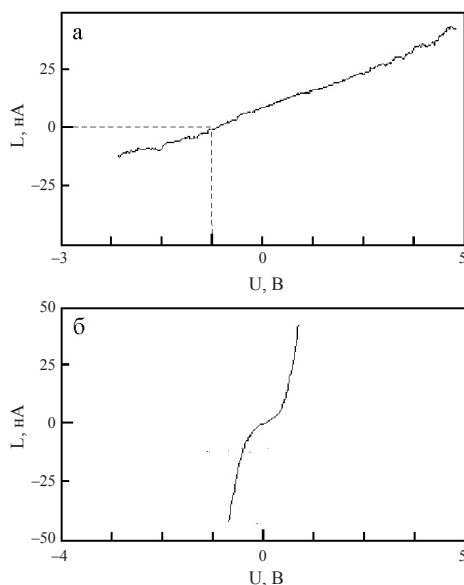


Рис. 1. Вольтамперные характеристики: а – металлическая, б – полупроводниковая

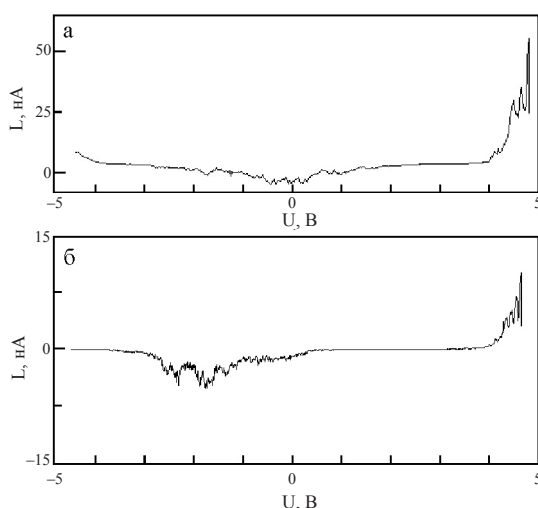


Рис. 2. Туннельная ВАХ междоменной границы с различным числом максимумов: а – $j_c = 2,0 \cdot 10^5$ А/см²; б – $j_c = 3,4 \cdot 10^4$ А/см²

исследуемая сверхпроводящая пленка имеет сложный состав и структуру, обусловленные локализацией различных микроструктур.

Из проведенных измерений видно, что ВАХ действительно обладают характерными максимумами, число которых изменяется от 1 до 5 в зависимости от плотности критического тока (рис. 3). Подобные ВАХ получаются в 10–30 % случаях измерений (см. таблицу). Пики возникают при напряжении от 1 до 5 В, что значительно меньше энергии ионизации атомов и позволяет утверждать, что эта ВАХ соответствует деформационному потенциалу. Число пиков на ВАХ соответствует числу уровней в потенциальной яме, причем число этих уровней растет с уменьшением плотности критического тока. Подобные вольтамперные характеристики были названы «туннельными ВАХ междоменной границы» [16].

Основные характеристики напряженных ВТСП YBCO пленок

Плотность критического тока j_c , А/см ²	Количество туннельных ВАХ междоменной границы, %	Средний размер доменов $\langle d \rangle$, мкм
$4,5 \cdot 10^3$	27,77	1,12
$5,2 \cdot 10^3$	24,32	1,15
$3,4 \cdot 10^4$	22,20	1,31
$1,2 \cdot 10^5$	17,42	1,60
$2,0 \cdot 10^5$	16,27	1,65
$5,0 \cdot 10^5$	15,38	2,03
$6,8 \cdot 10^5$	14,17	2,10

Все координаты (рис. 4) и число точек (см. таблицу) с туннельной ВАХ междоменной границы были зафиксированы для каждой отсканированной напряженной пленки. Из таблицы видно, что число характерных ВАХ увеличивается с уменьшением плотности критического тока. Зная расположение точек с характерной ВАХ, можно оценить форму и размер доменов напряжения, считая, что точки с характерными ВАХ соответствуют междоменной границе. Проведенные расчеты показывают, что средний размер доменов напряжений составляет $1,0 \div 2,1$ мкм и увеличивается с увеличением плотности критического тока.

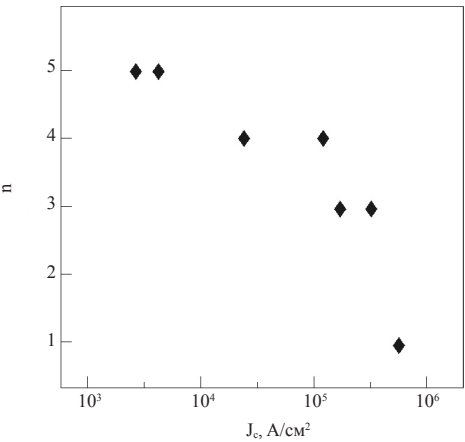
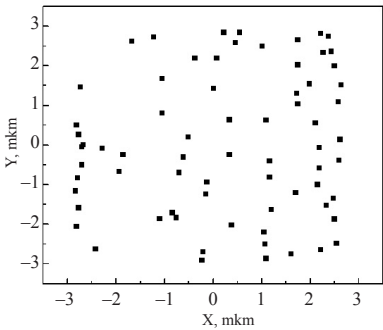
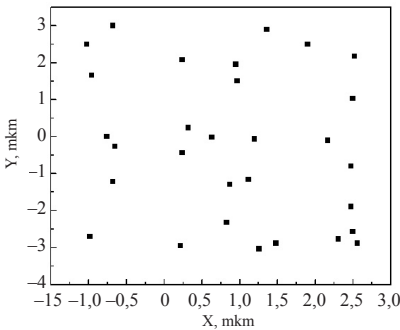


Рис. 3. Зависимость числа максимумов на туннельной ВАХ междоменной границы от плотности критического тока $n(j_c)$



а



б

Рис. 4. Координаты точек с туннельной ВАХ междоменной границей для пленок с плотностью критического тока: а – $4,5 \cdot 10^3$ А/см², б – $3,4 \cdot 10^4$ А/см²

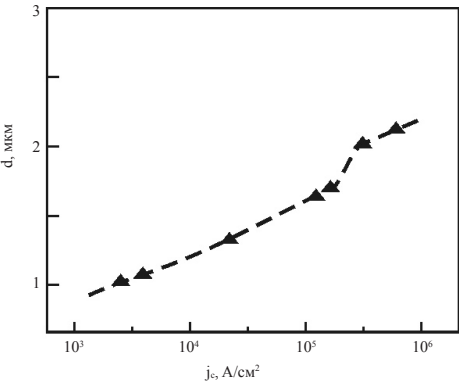


Рис. 5. Зависимость размера доменов напряжений от плотности критического тока

Заключение

Таким образом, напряженные пленки имеют доменную структуру, границы между которыми представляют собой малоуровневую потенциальную яму. Переход между монокристаллическими и напряженными пленками является структурно фазовым, а именно – от бездефектной структуры к доменной.

Наличие именно заряженной междоменной границы приводит к существенному снижению плотности критического тока от 10^7 А/см² до $10^3\div 10^5$ А/см².

Список литературы

1. Гинзбург В. Л. Сверхпроводимость: вчера, сегодня, завтра, послезавтра // УФН. 2000. Т. 170, № 6. С. 619–630.
2. Изюмов Ю. А. Спин-флуктуационный механизм высокотемпературной сверхпроводимости и симметрия параметра порядка // УФН. 1999. Т. 169, № 3. С. 225–254.
3. Ovid'ko I. A., Sheinerman A. G., Skiba N. V. Competing relaxation mechanisms in strained semiconducting and superconducting films // J. Phys.: Cond. Mat. 2003. Vol. 15. P. 1173–1181.
4. Паицкий Э. А., Викарюк В. И., Рябченко С. М. и др. Температурная зависимость критического тока в высокотемпературных сверхпроводниках малоугловыми границами разделов кристаллических блоков // ФНТ. 2001. Т. 27, № 2. С. 131–139.
5. Abrecht M., Ariosa D., Cloetta D. et al. Strain and High Temperature Superconductivity: Unexpected Results from Direct Electronic Structure Measurements in Thin Films // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 91. No. 5. P. 057002.
6. Югай К. Н., Муравьев А. Б., Серопян Г. М. и др. Тонкие ВТСП пленки YBCO с замороженными напряжениями // ФНТ. 2006. Т. 32, № 1. С. 75–82.
7. Chen X. J., Lin H. Q., Gong C. D. Thickness dependence of the superconductivity transition temperature of La₂-xSr_xCuO₄ // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 17. No. 14. P. 9782–9785
8. Salluzzo M., Aruta C., Ausanio G. et al. Effect of strain on the structure and critical temperature in superconducting Nd-doped YBa₂Cu₃O_{7-δ} // Phys. Rev. B. Vol. 66. P. 184518.
9. Yugay K. N., Muravjev A. B., Yugay K. K. et al. SQUIDS on the base of strained YBCO films // J. of Supercond. 2004. Vol. 17. No. 6. P. 755–760.
10. Югай К. Н., Серопян Г. М., Скутин А. А. и др. Макроструктура высокотемпературных сверхпроводящих YBaCuO пленок, выращенных методом лазерной абляции // ЖТФ. 1998. Т. 98, № 2. С. 48–51.
11. Makhlin Y., Schoon G., Shnirman A. Quantum-state engineering with Josephson-junction devices // Rev. Mod. Phys. 2001. Vol. 73. No. 2. P. 357–400.
12. Koelle D., Kleiner R., Ludwig F. et al. High-transition-temperature superconducting quantum interference devices // Rev. Mod. Phys. 1999. Vol. 71. No. 3. P. 631–686.
13. Демин А. В., Канев Е. А., Курнявко О. Л. и др. Температурная зависимость критического тока ВТСП пленок, выращенных методом лазерной абляции // Вестн. Омск. гос. ун-та. 1998. Вып. 3. С. 37–39.
14. Панин В. Е., Коротаев А. Д., Макаров П. В. и др. Физическая мезомеханика материалов // Изв. вузов. Физика. 1998. Т. 41. № 9. С. 8–36.
15. Патент RU 2239814, МПК 7 G 01 N 13/12. Способ определения областей с нарушенной кристаллической структурой в материалах с металлической проводимостью / К. Н. Югай, К. Б. Коноваленко, С. А. Сычев и др.; Омск. гос. ун-т. № 2002119300; Заявл. 24.07.2002; Опубл. 10.11.2004; Официальный бюллетень «Изобретения. Полезные модели» № 31.
16. Югай К. Н., Коноваленко К. Б., Муравьев А. Б. и др. Исследование напряженных состояний пленок YBCO методом туннельной спектроскопии // Вестн. Омск. гос. ун-та. 2002. Т. 25, № 3. С. 21–23.

Материал поступил в редколлегию 10.02.2007

Е. И. Краус

Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090, Россия

Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: kraus@itam.nsc.ru

МАЛОПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА ПРИ ВЫСОКИХ ПЛОТНОСТЯХ ЭНЕРГИИ *

Предлагается простая калорическая модель уравнения состояния для описания термодинамических свойств твердых материалов без учета фазовых переходов с минимальным числом параметров в качестве начальных данных. Тепловые колебания кристаллической решетки описываются приближением Дебая. Значения параметров на нулевой изотерме вычисляются аналитически из обобщенной формы функции Грюнайзена. В широком диапазоне плотностей и давлений выполнены расчеты термодинамических характеристик. Для рассмотренных материалов проведено исчерпывающее сравнение результатов теоретических расчетов с имеющимися при высоких плотностях энергии экспериментальными данными.

Введение

Термодинамические функции, реалистически описывающие характеристики веществ на различных участках фазовой диаграммы, являются фундаментальными характеристиками среды. Потребность в подобных функциях всегда была актуальной и постоянно нарастает. Современные широкодиапазонные уравнения состояния, построенные для описания поведения металлов в широком диапазоне параметров сжатия, содержат десятки свободных параметров и экспериментально найденных констант [1; 2]. Последние определяются по данным ударно-волновых экспериментов, измерениям изэнтроп разгрузки пористых образцов и другой экспериментальной термодинамической информации в широкой области фазовой диаграммы. При таком подходе для решения реальных задач исследователь становится заложником огромного числа необходимого экспериментального материала. Именно поэтому встал вопрос о малопараметрическом уравнении состояния.

Трехчленное уравнение состояния

Результаты экспериментов с ударными волнами дают достаточно материала для построения полуэмпирических уравнений состояния, описывающих поведение конденсированных тел при больших давлениях и температурах. Свойства вещества в этих условиях определяются силами взаимодействия при абсолютном нуле температуры, тепловыми колебаниями атомов или ионов и тепловым возбуждением электронов.

Отыскание по результатам динамических опытов кривых холодного сжатия и получение уравнения состояния сжатого вещества требуют разделения ударного давления на тепловые и холодные составляющие [3; 4]:

$$\begin{aligned} P &= P_x(V) + P_T(V, T), \\ E &= E_x(V) + E_T(V, T). \end{aligned} \quad (1)$$

Упругие составляющие $P_x(V)$, $E_x(V)$ связаны исключительно с силами взаимодействия, действующими между атомами тела, и равны полному давлению и удельной внут-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект РНП.2.2.2.3.10030).
Автор выражает благодарность и искреннюю признательность за критические замечания и обсуждение академику В. М. Фомину и кандидату физико-математических наук И. И. Шабалину.

ренной энергии при абсолютном нуле температуры, почему их иногда называют «холодным» давлением или энергией. Тепловые составляющие давления $P_T(V, T)$ и энергии $E_T(V, T)$ связаны с нагреванием тела, т. е. с температурой.

Равновесное состояние твердого тела при абсолютном нуле температуры и нулевом давлении характеризуется взаимной компенсацией между атомными силами притяжения и отталкивания, а также минимумом потенциальной упругой энергии, который можно принять за начало ее отсчета $E_X = 0$. При абсолютном нуле температуры атомы совершают так называемые нулевые колебания, с которыми связана энергия $\hbar\omega/2$, приходящаяся на одно нормальное колебание частоты ω . Эту энергию можно включить в потенциальную энергию $E_X(V)$ [4].

Упругое давление связано с потенциальной энергией соотношением

$$P_X = -\frac{dE_X}{dV}. \quad (2)$$

Соотношение (2) имеет естественный механический смысл – приращение энергии равно работе сжатия, и может рассматриваться как уравнение изотермы или адиабаты холодного сжатия. С другой стороны, формула (2) следует из общего термодинамического соотношения $TdS = dE + PdV$, если учесть, что температура T равна нулю. Но при $T = 0$ энтропия S по теореме Нернста также равна нулю. Поэтому изотерма $T = 0$ является одновременно и изэнтропой $S = 0$.

Холодные составляющие не зависят от температуры и характеризуют только упругое взаимодействие атомов материала. Тепловые составляющие – реакция материала на нагревание. Если температура не слишком велика, то атомы твердого тела в основном совершают колебания вокруг своих положений равновесия. Перемещение атомов в пространстве путем перескока в межузлия или другие вакантные узлы требует преодоления потенциальных барьеров. При сжатии, вследствие возрастания сил отталкивания, высоты потенциальных барьеров также резко возрастают. Свободные перемещения частиц при этом еще больше затрудняются, и их движение остается ограниченным пространством своих ячеек. В этих условиях оно сохраняет свойство гармонических колебаний в широком температурном интервале, включающем и состояния, возникающие при ударном сжатии «сплошных» образцов.

Выражения для тепловой энергии $E_{t,l}$ и теплового давления $P_{t,l}$ «классического» ансамбля осцилляторов (атомов решетки) имеют вид

$$E_{t,l} = c_{v,l}T, \quad P_{t,l} = \gamma_l \cdot c_{v,l} \frac{T}{V}, \quad (3)$$

где γ_l – коэффициент Грюнайзена, выражающий отношение теплового давления к плотности тепловой энергии, $c_{v,l} = 3R/A$ – теплоемкость решетки при постоянном объеме (закон Дюлонга–Пти), A – средний атомный вес, R – газовая постоянная.

Дальнейшее повышение температуры до нескольких тысяч градусов приводит к тепловому возбуждению электронов, в первую очередь у металлов. В отличие от диэлектриков, у металлов свободные уровни непосредственно примыкают к поверхности Ферми, ограничивающей в пространстве импульсов заполнение электронами энергетических состояний. Вследствие этого для высоких температур уравнения состояния металлов, помимо решеточных компонент, должны включать члены, описывающие тепловые давление и энергию электронного газа.

При нагревании металла до температуры T количество возбужденных электронов пропорционально числу заполненных уровней νkT (ν – плотность уровней, k – постоянная Больцмана) на энергетическом интервале kT . Поскольку средняя энергия, приобретенная каждым электроном, пропорциональна kT , то общая энергия возбужденных электронов – νT^2 , т. е. в общепринятой форме [1; 5]

$$E_{t,e} = \frac{c_{v,e}T^2}{2}, \quad (4)$$

и на основании термодинамического равенства $P = T \int_0^T T^{-2} (\partial E / \partial V) dT$ получим

$$P_{t,e} = \frac{\gamma_e c_{v,e} T^2}{2V}, \quad (5)$$

где γ_e – электронный аналог коэффициента Грюнайзена, выражающий отношение теплового давления электронов к плотности их тепловой энергии, $c_{v,e} = c_{v,e0} (V/V_0)^{\gamma_e}$ – электронная теплоемкость, $c_{v,e0}$ – экспериментальное значение электронной теплоемкости при нормальных условиях.

Для описания тепловых свойств электронного газа Кормером [6] был проведен детальный анализ температурного поведения электронов на основе квантово-статистических расчетов Гильвари [7] и Латтера [8]. Этот анализ показал, что до температур порядка $30\,000 \div 50\,000$ К теплоемкость электронов пропорциональна температуре $c_{v,e} \sim T$, а энергия $E_{te} \sim T^2$. Что касается теплового давления, то с большой точностью статистические значения электронного аналога коэффициента Грюнайзена γ_e в экспериментально достижимом диапазоне сжатий постоянны и равны $1/2$ (для простых металлов), для переходных металлов высокотемпературные γ_e примерно в два-три раза больше. Для свободного электронного газа $\gamma_e = 2/3$ [3; 4]. В наших уравнениях также используется значение $\gamma_e = 2/3$.

Учитывая выражения (3–5), уравнения Ми–Грюнайзена (1) приводятся к виду

$$E(V, T) = E_x(V) + c_{v,l}T + \frac{1}{2}c_{v,e0}T^2 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{2/3}, \quad (6)$$

$$P(V, T) = - \left(\frac{dE_x}{dV} \right) + \gamma_l \frac{c_{v,l}T}{V} + \frac{1}{3} \frac{c_{v,e0}T^2}{V} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{2/3},$$

или в терминах свободной энергии

$$F(V, T) = E_x(V) + c_{v,l}T \ln \left(\frac{\theta(V)}{T} \right) - \frac{1}{2}c_{v,e0}T^2 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{2/3}, \quad (7)$$

где $\theta(V)$ – температуры Дебая.

Для полного соответствия уравнению Ми–Грюнайзена (1) необходимо, чтобы коэффициент Грюнайзена был не только функцией объема $\gamma(V)$, но и температуры $\Gamma(V, T)$:

$$\Gamma(V, T) = \frac{c_{v,l}\gamma_l + \frac{1}{3}c_{v,e0} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{2/3} T}{c_{v,l} + \frac{1}{2}c_{v,e0} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{2/3} T}. \quad (8)$$

Как видно, уравнение (8) удовлетворяет уравнению (1), и коэффициент Грюнайзена зависит как от объема, так и от температуры.

Построение функции Грюнайзена

Построим модельное уравнение состояния для термодинамических функций твердой фазы, основанное на зависимости коэффициента Грюнайзена $\Gamma(V, T)$ от объема и температуры, полученной А. М. Молодцом в работах [9; 10]. Выражение для изотерми-

ческого потенциала имеет вид явной аналитической функции от объема. Рассмотрим вывод этого потенциала.

Полагаем, что к рассматриваемому материалу применимо уравнение состояния Ми–Грюнайзена (1) в форме, связывающей давление P , удельную внутреннюю энергию E и удельный объем V по формуле

$$P - P_x = \frac{\gamma(E - E_x)}{V}. \quad (9)$$

Считаем, что для материала с начальной температурой T_0 изменение объема V_0 при изменении температуры до T_1 ($T_1 > T_0$) определяется как

$$V_1 = V_0 [1 + \beta(T_1 - T_0)], \quad (10)$$

где β – коэффициент объемного расширения.

Предположим, что ударная адиабата задана линейным соотношением между скоростью ударной волны D и массовой скоростью U :

$$D = c_0 + \lambda U, \quad (11)$$

где c_0 и λ – константы материала.

Рассмотрим связь между двумя ударными адиабатами материала при различных начальных температурах. Пусть для начальных величин удельного объема V_0 и температуры T_0 известна ударная адиабата P_1^H , тогда ударная адиабата этого же материала с начальным удельным объемом V_1 и начальной температурой T_1 будет связана с адиабатой P_1^H следующей зависимостью [11]:

$$P_2^H = \frac{P_1^H (1 - 0,5\eta_1 V_0 \gamma / V) + (E_2^0 - E_1^0) \gamma / V}{1 - 0,5\eta_2 V_1 \gamma / V}, \quad (12)$$

где $\eta_1 = 1 - V/V_0$, $\eta_2 = 1 - V/V_1$, E_1^0 и E_2^0 – значения внутренней энергии материала при начальных условиях (V_0, T_0) и (V_1, T_1) соответственно.

Эта закономерность (12) при ударно-волновом сжатии монолитного материала при различных начальных температурах и условие Ренкина–Гюгонио

$$E_1^H = E_1^0 + \frac{1}{2} P_1^H (V_0 - V) \quad (13)$$

позволили А. М. Молодцу получить единую аналитическую формулу для коэффициента Грюнайзена, безотносительную к свойствам конкретного материала [9; 10]:

$$\gamma(V) = \frac{2}{3} - \frac{2}{(1 - aV_0/V)}, \quad (14)$$

$$a = 1 + \frac{2}{(\gamma_s - 2/3)} + \frac{2P_{t,0}}{K_s}, \quad (15)$$

где $\gamma_s = \beta K_s V_0 / c_v$, K_s – адиабатический модуль объемного сжатия, c_v – теплоемкость при постоянном объеме (в случае учета членов, отвечающих за электронное возбуждение в уравнении (7), теплоемкость при постоянном объеме $c_v = c_{v,l} + c_{v,e}$ складывается из решеточной и электронной теплоемкостей), $P_{t,0}$ – тепловая часть давления при нормальных условиях.

Необходимо заметить, что процедура вывода формулы (14) в [9; 10] «привязана» к начальному состоянию (V_0, T_0) , такому, при котором $P(V_0, T_0) = 0$. В этом термодинамическом состоянии вычисляются все теплофизические характеристики $\beta(V_0, T_0)$, $K_s(V_0, T_0)$, $c_v(V_0, T_0)$, $P_{t,0}(V_0, T_0)$ материала, которые и определяют параметр a в (15). При этом необходимо особо отметить, что вывод не ограничен предположениями о каком-либо типе конденсированной среды, а сама формула содержит лишь общие фундаментальные свойства материала.

Используя определение коэффициента Грюнайзена в приближении Дебая

$$\gamma = - \left(\frac{d \ln \theta}{d \ln V} \right)_{|T} \text{ и соотношение (14), найдем зависимость характеристической температуры Дебая от объема}$$

$$\theta(V) = \theta_0 \left[\frac{(a - V/V_0)}{(a - 1)} \right]^2 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (16)$$

где $\theta_0 = \theta(V_0)$ – значение температуры Дебая при нормальных условиях.

Определим зависимости коэффициента Грюнайзена от объема $\gamma(V)$. Согласно Слэтеру [12] и Ландау [13], все частоты изменяются пропорционально скорости звука $C_x = V(-dP_x/dV)^{1/2}$ и обратно пропорционально межатомному расстоянию $r \sim V^{-1/3}$. В этих предположениях средняя частота для «классического» ансамбля осцилляторов

$$\omega_s \sim V^{\frac{2}{3}} \left(-\frac{dP_x}{dV} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (17)$$

По модели Дуглейла и Макдональда средняя частота, согласно [14], вычисляется следующим образом:

$$\omega_{dm} \sim V^{\frac{1}{3}} \left[-\frac{d}{dV} \left(P_x V^{\frac{2}{3}} \right) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (18)$$

Модель Зубарева и Ващенко [15] для частиц, колеблющихся в сферически симметричном поле своих соседей, дает среднюю частоту

$$\omega_{zv} \sim \left[-\frac{d}{dV} \left(P_x V^{\frac{2}{3}} \right) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (19)$$

Сравнение расчетных зависимостей $\gamma(V)$, полученных разными способами (17–19), с экспериментальными данными показывает, что ни одна из квазигармонических моделей не дает адекватного описания динамического сжатия [2]. Поэтому для получения наиболее общих выражений для потенциальной энергии на нулевой изотерме все различные предположения могут быть объединены в формуле для средней частоты

$$\omega \sim V^{\frac{2-t}{3}} \left[-\frac{d}{dV} \left(P_x V^{\frac{2t}{3}} \right) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (20)$$

Ее логарифмическая производная по объему и определяет обобщенный коэффициент Грюнайзена

$$\gamma_p(V) = - \left(\frac{2-t}{3} \right) - \frac{V}{2} \frac{\frac{d^2}{dV^2} \left(P_x V^{\frac{2t}{3}} \right)}{\frac{d}{dV} \left(P_x V^{\frac{2t}{3}} \right)}. \quad (21)$$

Тогда в уравнении (21) значение при $t = 0$ отвечает теории Ландау–Слэтера, $t = 1$ – Дуглейла–Макдональда, $t = 2$ соответствует теории свободного объема. Следует отметить, что величина и знак параметра t определяются характером зависимости коэффициента Пуассона. Нулевое значение параметра t соответствует постоянству коэффициента Пуассона, т. е. формуле Слэтера (17), положительное значение t соответствует увеличению коэффициента Пуассона с давлением, т. е. формулам Дуглейла–Макдональда (18) и Зубарева–Ващенко (19), и, наконец, отрицательное значение t соответствует отрицательной производной коэффициента Пуассона.

В случае нормальных условий при $V = V_0$, имеем следующую связь на значение коэффициента Грюнайзена:

$$\gamma(t=0) = \gamma(t=1) + \frac{1}{3} = \gamma(t=2) + \frac{2}{3}.$$

Сопоставление различных способов расчета $\gamma(V)$ с экспериментальными данными для алюминия в [2] показало, что ни одна из квазигармонических моделей (17–19) не обеспечивает решающего преимущества при описании динамического эксперимента, поэтому в общем случае использование (21) является наиболее верным. Дополнительно отметим, что применение для расчета $\gamma(V)$ формулы (21) допустимо, строго говоря, только для изотропных или имеющих кубическую симметрию структур, в общем же случае необходимо учитывать тензорный характер коэффициента Грюнрайзена. Таким образом, решение в полном объеме задачи о поведении $\gamma(V)$ возможно только с учетом реального спектра частот колебаний в кристалле.

Определение нулевой изотермы

Для определения нулевой изотермы приравняем соотношения для коэффициента Грюнрайзена, полученные А. М. Молодцом, при нулевой температуре $T = 0$ К (14), (15), и выражение для обобщенного коэффициента Грюнрайзена (21). Тогда можно получить дифференциальное уравнение на «холодное» давление P_x :

$$\begin{aligned} \frac{2}{3} - \frac{2}{1 - a_x V_0 / V} = \\ = - \left(\frac{2-t}{3} \right) - \frac{V}{2} \left[\frac{\frac{d^2}{dV^2} \left(P_x V^{\frac{2t}{3}} \right)}{\frac{d}{dV} \left(P_x V^{\frac{2t}{3}} \right)} \right], \end{aligned} \quad (22)$$

где a_x – значение параметра $a|_{T=0}$ К при нулевой температуре в (15). В качестве первого приближения согласно (14) можно взять $a_x = a(0) = 1 + 2/(\gamma_s - \frac{2}{3})$.

Решение дифференциального уравнения (22) позволяет определить «холодное» давление и энергию

$$\begin{aligned} P_x(V) = C_1 V^{-2t/3} + C_2 H_2(V), \\ E_x(V) = - \left(\frac{C_1 V^{\frac{1-2t}{3}}}{1 - \frac{2t}{3}} + C_2 H_1(V) \right) + C_3, \end{aligned} \quad (23)$$

где C_1, C_2, C_3 – константы интегрирования, а $H_1(V)$ и $H_2(V)$ – полиномы, которые вычисляются по следующим формулам [16]:

$$H_1(V) = V^{-5/3} \times \left\{ \begin{aligned} &(t+2)(t+1)(t+7/2)(t+1/2) \xi^4 - \\ &4(t+2)(t+7/2)(t-5/2)(t+1/2) \xi^3 V + \\ &6(t+2)(t+7/2)(t-5/2)(t+1) \xi^2 V^2 - \\ &4(t+1)(t+7/2)(t+1/2)(t-5/2) \xi V^3 - \\ &(t+2)(t+1)(t+7/2)(t+1/2) V^4 \end{aligned} \right\},$$

$$H_2(V) = 3V^{-2/3} \times \left\{ \begin{aligned} &-1/2(t+2)(t+1)(t+7/2)(t+1/2) \xi^4 - \\ &4(t+2)(t+7/2)(t-5/2)(t+1/2) \xi^3 V + \\ &3/2(t+2)(t+1)(t+7/2)(t-5/2) \xi^2 V^2 - \\ &4/7(t+1)(t+7/2)(t+1/2)(t-5/2) \xi V^3 - \\ &1/10(t+2)(t+1)(t-5/2)(t+1/2) V^4 \end{aligned} \right\}.$$

Здесь сделана замена $\xi = a_x V_0$.

Для нахождения констант в (23), по аналогии с [9], выполним следующие действия.

1) Подставив соотношение (23) в уравнение для давления (6) при нормальных условиях $T = T_0$ и $V = V_0$, получим изотерму нормального состояния

$$\begin{aligned} P(V_0, T_0) = C_1 V_0^{-2t/3} + C_2 H_2(V_0) + \\ + \frac{\gamma_t c_{v,t} T_0}{V_0} + \frac{c_{v,e0} T_0^2}{3V_0}. \end{aligned} \quad (24)$$

Дифференцируя изотерму (24) по объему V и используя экспериментальное значение модуля объемного изотермического сжатия K_t при нормальных условиях,

$$\begin{aligned} C_1 = 3V_0^{\left(1-\frac{2t}{3}\right)} \times \\ \times \frac{\left[\left(\frac{\partial H_2(V)}{\partial V} \right) (P_0 - P_{t,0}) + H_2(V) \left(\frac{K_t}{V_0} + \left(\frac{\partial P_{t,0}}{\partial V} \right) \right) \right]_T}{2t H_2(V) + 3V \left(\frac{\partial H_2(V)}{\partial V} \right)}. \end{aligned} \quad (25)$$

2) Поскольку $P(V_0, T_0) = P_0$, то после подстановки выражения (25) в соотношение (24) получим значение константы C_2 :

$$C_2 = \frac{\left[2t (P_0 - P_{t,0}) + 3V \left(\frac{K_t}{V_0} + \left(\frac{\partial P_{t,0}}{\partial V} \right) \right) \right]_T}{2t H_2(V) + 3V \left(\frac{\partial H_2(V)}{\partial V} \right)}, \quad (26)$$

где $P_{t,0}$ – тепловое давление при нормальных условиях, соответствующее третьему и

четвертому членам в уравнении для давления (24).

3) Для того чтобы определить константу C_3 , предварительно определим корень уравнения $P_x(V_*) = 0$, которое получается из уравнения на давление (23). Далее примем, что при удельном объеме, равном $V_{0,V} = V_0 a_x V^*$, потенциальная энергия имеет нулевое значение (потенциальная яма), тогда из (23) получим

$$C_3 = \frac{C_1 V_*^{1-2t/3}}{1 - \frac{2t}{3}} + C_2 H_1(V_*). \quad (27)$$

Набор полуэмпирических соотношений (7–27) позволяет описать поведение термодинамических свойств твердого тела в широком диапазоне давлений и температур, причем для применения уравнения состояния необходимо и достаточно знание только шести констант V_0 , β , K_t , c_v , Θ_0 , $c_{v,e0}$, соответствующих значениям величин при нормальных условиях, которые могут быть найдены в справочниках по физико-механическим свойствам веществ. Параметр a_x , который также входит в уравнение состояния, уточняется по экспериментальным данным (например, изотерме или ударной адиабате) при заданной величине параметра t . Оставшиеся величины c_p и K_s , которые также используются в уравнениях для вычислений, определяются через вышеуказанные параметры с помощью известных термодинамических тождеств

$$K_s = K_t + \frac{TV(K_t\beta)^2}{c_v}, \quad c_p = c_v + TVK_t\beta^2.$$

Для расчета поведения конденсированных сред за фронтом ударных волн к исходным выражениям необходимо добавить соотношение Ренкина–Гюгонио (13), что позволит рассчитать все термодинамические параметры материалов вдоль ударных адиабат.

Область применения термодинамической модели

Одним из важных моментов при разработке термодинамических уравнений состояния является вопрос об области их применимости. Значения параметров V_0 , β , K_t , c_v , Θ_0 , $c_{v,e0}$ модели определяются справочными данными при конкретных на-

чальных условиях, т. е. они характеризуют только ту фазу вещества, в которых вещество существует при заданных начальных условиях (одна фаза вещества).

Еще одно ограничение заключается в том, что соотношение (14) имеет особую точку при величине текущего объема $V = aV_0$. Согласно выражению (17), она соответствует нулевому значению характеристической температуры, поэтому в этой точке испытывают разрыв все термодинамические функции материала. Поскольку данная точка лежит в области растяжений, то для корректного применения модели необходимо в области растяжений использовать иные уравнения состояния с условиями сшивки при нормальных условиях, что составляет предмет отдельного исследования.

Результаты расчетов

На основании построенного уравнения состояния были рассчитаны ударные адиабаты различных материалов [17]. На рис. 1 представлены рассчитанные по авторской методике ударные адиабаты и нулевые изо-

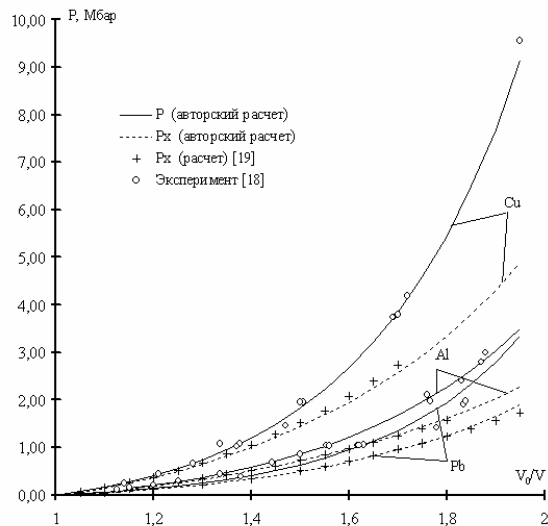


Рис. 1. Ударные адиабаты и кривые «холодного» сжатия алюминия (Al), меди (Cu) и свинца (Pb)

Для сравнения показаны результаты экспериментов различных исследовательских групп, данные которых объединены в [18], а также результаты расчета «холодного» давления из [19] (эти расчеты являются классическими в области создания уравнения состояния). Как видно, отличия в «холодных» кривых, рассчитанных по [19], и авторских зависимостях незначительны

вплоть до степеней сжатия $V_0/V = 1,5$. При степенях сжатия $V_0/V > 1,5$ отличия более существенны (но не превышают 7 %), что связано с методикой построения модели, где опорным состоянием для построения уравнений является нормальное состояние конденсированной среды.

Для верификации предложенной термодинамической модели также были выполнены расчеты характеристик W, Ni, Mo и Ta. На рис. 2 представлены «холодное» давление и ударные адиабаты вольфрама, никеля, молибдена и тантала, построенные по авторской методике. В качестве сравнения на рисунок нанесены экспериментальные значения для полного давления [20; 21] и расчетные значения «холодного» давления из [21].

Все выше описанные расчеты проводились при величине параметра $t = 0$ в (21), т. е. по теории Ландау–Слэтера. Расчеты же для диоксида урана UO_2 показали, что ни при каких значениях подгоночного параметра a_x и начальных данных, которые и определяют начальный ход ударной адиабаты, невозможно аппроксимировать экспериментальные данные из [22] при значении $t = 0$. При значениях $t > 1$ аппроксимация возможна, но величина производной $\partial P/\partial \rho$ в начальной точке для этих экспериментов достаточно мала.

На рис. 3 представлен расчет ударных адиабат, вычисленных при $t = 0$, по методике Ландау–Слэтера, и при $t = 0,6$ в (21). Использование коэффициента Грюнайзена в обобщенной форме, позволило достигнуть хорошего соответствия расчета и экспериментальных данных [16].

В качестве примера для того, чтобы оценить величины вкладов различных составляющих в полное давление («холодное», тепловое, электронное), проведен расчет ударной адиабаты для свинца, результаты которого представлены рис. 4. Хорошо видно, что в свинце, до сжатий ($V_0/V < 1,8$), основную долю полного давления, свыше 60 %, составляет упругое давление $P_x(V)$. Таким образом, общее давление является тепловым, менее чем 40 %, при этом вклад электронов в тепловое давление составляет $\sim 5 \div 8$ %. Влияние теплового возбуждения электронов на ударную адиабату начинает проявляться при умеренных сжатиях ($V_0/V > 1,4$). Для сравнения на рис. 4 также нанесены результаты расчета из работ [19; 23].

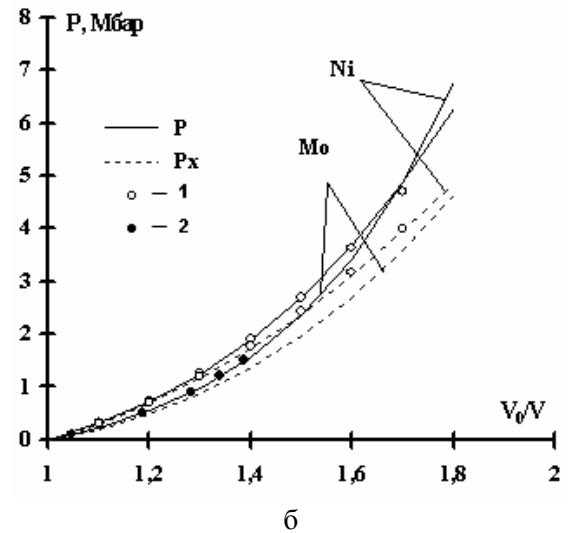
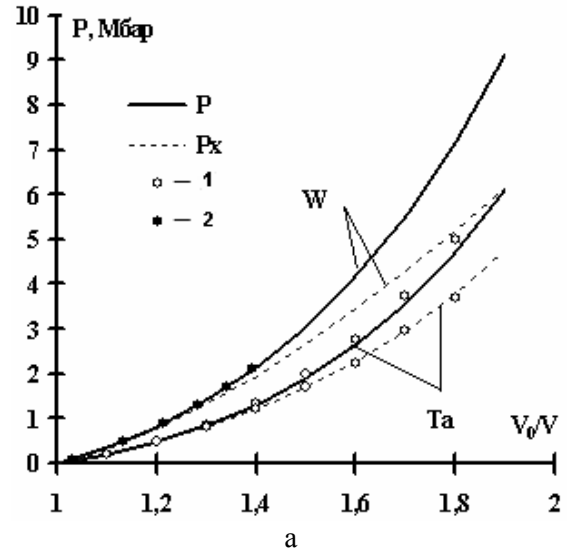


Рис. 2. Ударные адиабаты и кривые «холодного» сжатия вольфрама (W), никеля (Ni), молибдена (Mo) и тантала (Ta): 1 – по R. G. McQueen, S. P. Warsh [20]; 2 – по К. К. Крупникову [21]

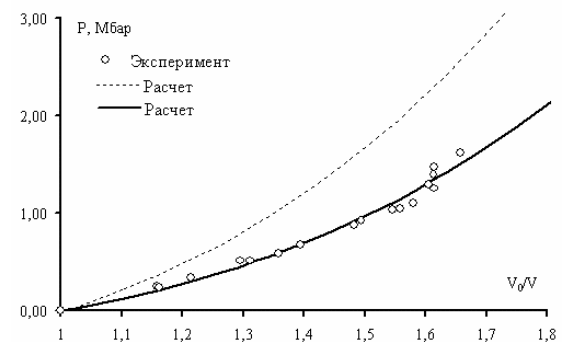


Рис. 3. Ударная адиабата UO_2

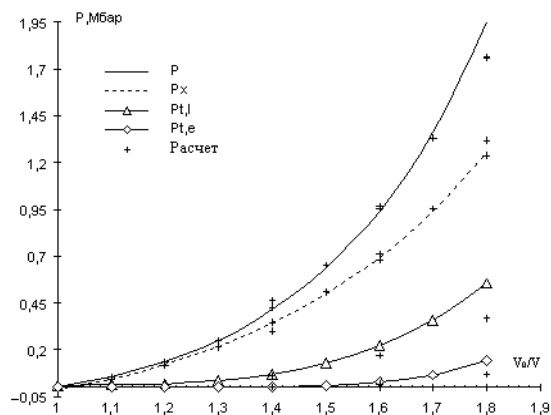


Рис. 4. Зависимость полного давления и его составляющих от степени сжатия в Pb

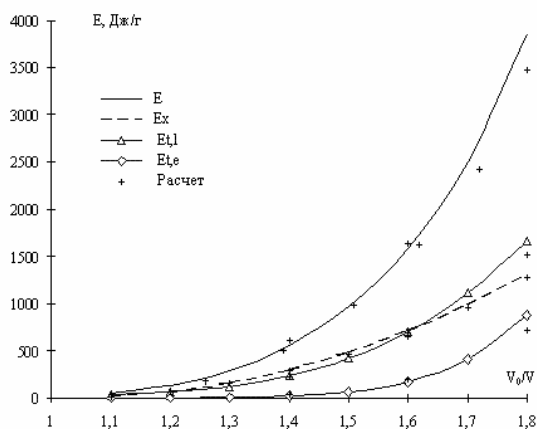


Рис. 5. Зависимость составляющих внутренней энергии от степени сжатия в Pb

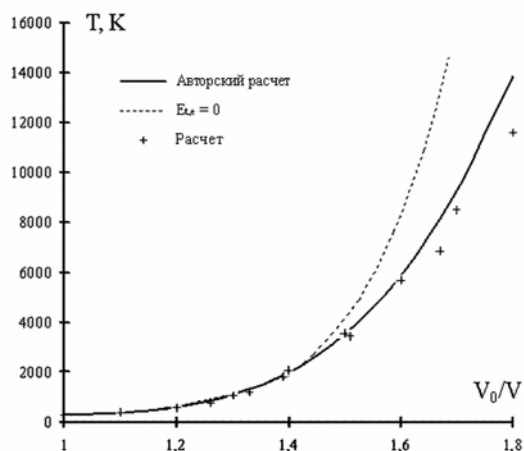


Рис. 6. Зависимость температуры от степени сжатия в Pb

На рис. 5 показана полная удельная энергия свинца за фронтом ударной волны и всех ее составляющих. В отличие от дав-

ления, роль тепловых составляющих удельной энергии более заметна. Общая энергия является тепловой, более чем на 60 %, при этом вклад электронов в тепловую энергию достигает порядка 25 % в представленном диапазоне сжатий. Роль тепловой удельной энергии становится существенной при сжатиях $V_0/V \approx 1,05$, а уже при сжатии $V_0/V \approx 1,65$ вклад тепловой энергии является основным. Влияние теплового возбуждения электронов на ударной адиабате начинает проявляться при $V_0/V \approx 1,4$, при этом при дальнейшем увеличении сжатия ее влияние становится все более заметным. Так, при сильных сжатиях (если проэкстраполировать далее область сжатия) $V_0/V > 2,0$, вклад теплового возбуждения электронов в удельную энергию становится основным.

Эти простые оценки позволяют утверждать, что в расчетах реальных процессов при сверхвысоких нагрузках необходимо учитывать тепловое возбуждения электронных оболочек атомов в уравнении состояния. В то же время при умеренных степенях сжатия ($V_0/V \approx 1,4$) учет теплового возбуждения электронов не является необходимым для достижения приемлемой точности.

На рис. 6 показана зависимость температуры свинца от степени его сжатия с учетом и без учета членов, ответственных за возбуждение электронов в (6). Учет этих членов в уравнении состояния позволяет более точно описать температурную кривую сжатия. Следует, однако, оговорить, что в расчете рис. 6 не учитывали эффект плавления, и расчетная кривая является верной лишь до температуры плавления материала. Эффект плавления за фронтом мощных ударных волн в данной статье не рассматривался.

Таким образом, предложена простая калорическая модель уравнения состояния для решения высокоскоростных динамических задач, обеспечивающая точность, сопоставимую с точностью широкодиапазонных уравнений состояний в исследуемой области сжатий, при этом количество констант, необходимых для решения, сведено к минимуму.

Список литературы

1. Альтшулер Л. В., Бушман А. В., Жерноклотов М. В. и др. Изэнтропы разгрузки и уравнения состояния металлов при высоких плотностях энергии // ЖЭТФ. 1980. Т. 78, № 2. С. 741–760.

2. Бушман А. В., Фортон В. Е. Модели уравнений состояния веществ // УФН. 1983. Т. 140, № 2. С. 177–232.
3. Жарков В. Н., Калинин В. А. Уравнение состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1968. 312 с.
4. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966. 688 с.
5. Кормер С. Б., Урлин В. Д. Об интерполяционных уравнениях состояния металлов для области сверхвысоких давлений // Докл. АН СССР. 1960. Т. 131. С. 542–545.
6. Альтиулер Л. В., Кормер С. Б., Баканова А. А. и др. Уравнения состояния алюминия, меди и свинца для области высоких давлений // ЖЭТФ. 1960. Т. 38, № 3. С. 790–798.
7. Gilvarry J. J. Gruneisen's law and fusion curve at high pressure // Phys. Rev. 1955. Vol. 102. No. 2. P. 934–944.
8. Latter R. Temperature behaviour of the Tomas – Fermi statistical model for atoms // Phys. Rev. 1955. Vol. 99. No. 6. P. 1854–1870.
9. Молодец А. М., Молодец М. А., Набатов С. С. Изохорно-изотермический потенциал жидкого алмаза // ФГВ. 1999. Т. 35, № 2. С. 81–87.
10. Молодец А. М. Обобщенная функция Грюнайзена для конденсированных сред // ФГВ. 1995. Т. 31, № 5. С. 132–133.
11. Мак-Куин Р., Фритц Дж., Марш С. Динамические исследования твердых тел при высоких давлениях. М.: Мир, 1965. С. 195–230.
12. Slater I. C. Introduction in the chemical physics. N.-Y.; L.: McGraw Book company, Inc., 1935. 239 p.
13. Ландау Л. Д., Станюкович К. П. Об изучении детонации конденсированных взрывчатых веществ // ДАН СССР. 1945. Т. 46. С. 399–406.
14. Dugdale J. S., McDonald D. The thermal expansion of solids // Phys. Rev. 1953. Vol. 89. P. 832–851.
15. Зубарев В. Н., Ващенко В. Я. О коэффициенте Грюнайзена // ФТТ. 1963. Т. 5. С. 886–891.
16. Краус Е. И., Фомин В. М., Шабалин И. И. Модельные уравнения термодинамических функций состояния веществ. 1. Твердое тело // Физ. мезомех. 2004. Т. 7. С. 285–288.
17. Fomin V. M., Kraus E. I., Shabalin I. I. An Equation of State for Condensed Matter behind Intense Shockwaves // Mater. Phys. Mech. 2004. Vol. 7. No. 1. P. 23–28.
18. Жерноклетов М. В., Зубарев В. Н., Трунин Р. Ф. и др. Экспериментальные данные по ударной сжимаемости и адиабатическому расширению конденсированных веществ при высоких плотностях энергии. Черноголовка: ВНИИЭФ. 1996. 388 с.
19. Альтиулер Л. В., Кормер С. Б., Баканова А. А. и др. Уравнения состояния алюминия, меди и свинца для области высоких давлений // ЖЭТФ. 1960. Т. 38, № 3. С. 790–798.
20. McQueen R. G., Warsh S. P. Equation of state for nineteen metallic elements from shock-wave, measurements to two megabars // J. of Applied Physics. 1960. Vol. 31. No. 7. P. 1253–1297.
21. Крупников К. К. и др. Исследование ударной сжимаемости титана, молибдена, тантала и железа // Докл. АН СССР. 1963. Т. 148. С. 1302–1305.
22. LASL Shock Hugoniot Data / Ed. S. P. Marsh-Berkeley: Univ. California Press, 1979. 672 p.
23. Альтиулер Л. В. Применение ударных волн в физике высоких давлений // УФН. 1965. Т. 85. С. 197–258.

Материал поступил в редколлегию 16.04.2007

А. А. Вихарев, Г. Г. Денисов, С. В. Кузиков, Д. И. СоболевИнститут прикладной физики РАН
ул. Ульянова, 46, Нижний Новгород, 603950, Россия**ВОЛНОВОДНЫЕ ПОВОРОТЫ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ПЕРЕДАЧИ
МОДЫ TE_{01} КРУГЛОГО ВОЛНОВОДА**

В статье рассматриваются два новых варианта поворотов волновода круглого сечения с распространяющейся TE_{01} модой. Первый вариант – поворот с неизменным круглым сечением и переменной кривизной, профиль которой получен методом синтеза. Второй вариант – поворот с использованием перехода с круглого на эллиптическое сечение волновода и с профилем кривизны поворота, оптимизированным с помощью теории Чебышевских переходов.

Введение

Для передачи мощного СВЧ излучения миллиметровых волн часто используют сверхразмерные (поперечные размеры которых существенно превышают длину волны) круглые волноводы и, в качестве рабочей, волну TE_{01} , отличающуюся малыми потерями и нулевым электрическим полем на стенке. Одним из необходимых компонентов таких линий передачи являются повороты, которые для волны TE_{01} всегда нетривиальны, поскольку рабочая волна вырождена с волной TM_{11} и на изгибе волновода происходит их эффективный энергообмен. Соответственно, для минимизации рассеяния рабочей волны на повороте необходимо снять вырождение указанных мод. В принципе задача не нова и некоторые подходы к ее решению можно найти в [1]. В статье рассматриваются два способа снятия вырождения: эллиптическая деформация исходного круглого сечения волновода и использование связи указанных волн с некоторыми вспомогательными волнами. Для первого способа радиус кривизны поворота оптимизируется вдоль волновода для обеспечения широкой рабочей полосы частот. Во втором случае сечение волновода остается круглым, но в кривизну добавляются дополнительные осциллирующие слагаемые, обеспечивающие взаимодействие мод TE_{01} и TM_{11} не только между собой, но и с другими различными модами, что ведет к снятию вырождения «в среднем» по периоду осцилляций. Оба отмеченных выше подхода использованы для конструирования $90^\circ = \pi$ поворотов, испытанных затем в 8-миллиметровом диапа-

зоне длин волн. Для эллиптического поворота основной целью расчета было широкополосное согласование круглого и эллиптического волноводов и оптимизация профиля кривизны. Синтез переменной кривизны волновода круглого сечения показал дополнительные возможности конструирования поворотов для многомодовых волноводов.

**Поворот
с переменным радиусом кривизны**

Для расчета поворота волновода с круглым поперечным сечением был применен итерационный метод синтеза преобразователей мод, описанный в [2]. В этом методе при фиксированной длине преобразователя задаются граничные значения комплексных амплитуд волноводных мод на входе и выходе, соответствующие исходному распределению поля в начале и требуемому в конце преобразователя. Затем рассчитываются распределения комплексных амплитуд мод внутри преобразователя, найденные с помощью первого (на входе) и второго (на выходе) граничных условий. Из разницы указанных решений на каждом шаге итерационного процесса производится поправка к профилю преобразователя. В случае поворота волновода искомой функцией является профиль его кривизны.

Для демонстрации возможностей метода были специально выбраны «трудные» начальные параметры, при которых на рабочей частоте 34,272 ГГц в волноводе диаметром

15,74 мм с постоянной кривизной на повороте 90° происходит практически полное преобразование моды TE_{01} в вырожденную моду TM_{11} (рис. 1, *a*), т. е. угол поворота равен углу Жуге [3]. В одном из найденных синтезированных решений профиль кривизны содержит кроме постоянного члена (обеспечивающего поворот на заданный угол) также две гармоники (рис. 2, *a*), связывающие рабочие волны с волнами TE_{11} и TE_{12} . В результате этих дополнительных связей вырождение рабочих волн снимается «в среднем» и на выходе синтезированного волноводного

поворота обеспечивается практически 100 % мощности в моде TE_{01} (см. рис. 1, *б*). Вспомогательные волны TE_{11} и TE_{12} появляются внутри поворота и исчезают к его концу. Результаты синтеза волноводного поворота представлены на рис. 2.

Для проверки синтезированного поворота использовался метод поперечных сечений с учетом отражения [4]. В расчете методом поперечных сечений, как и при синтезе, учитывались все девять распространяющихся мод. По результатам проверки эффективность преобразователя составила 99,9 % на

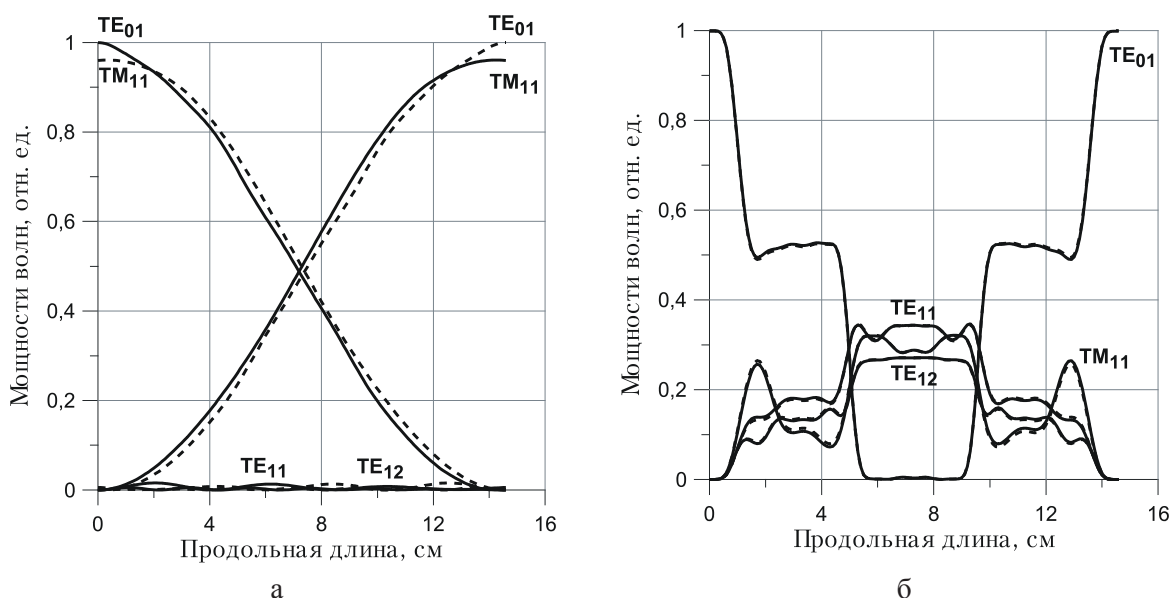


Рис. 1. Распределения мощностей волн внутри преобразователя в зависимости от продольной длины, где *a* – профиль не обеспечивает; *б* – профиль обеспечивает полное преобразование исходного поля в искомое (пунктиром показаны мощности волн при расчете с использованием второго (на выходе) граничного условия)

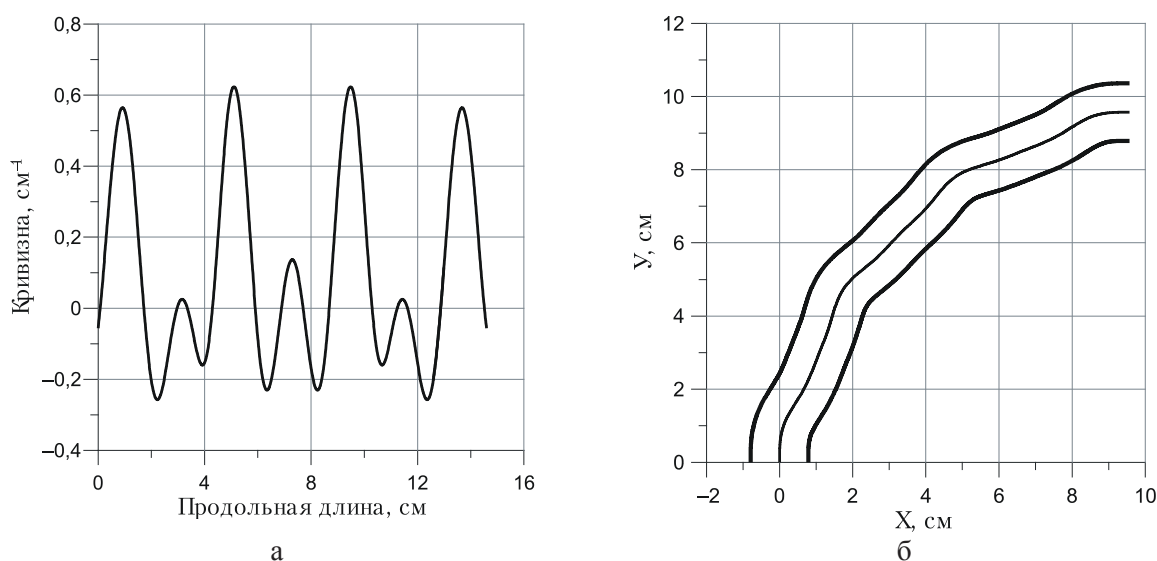


Рис. 2. Профили: *a* – радиуса кривизны в зависимости от продольной координаты; *б* – поворота в продольном сечении

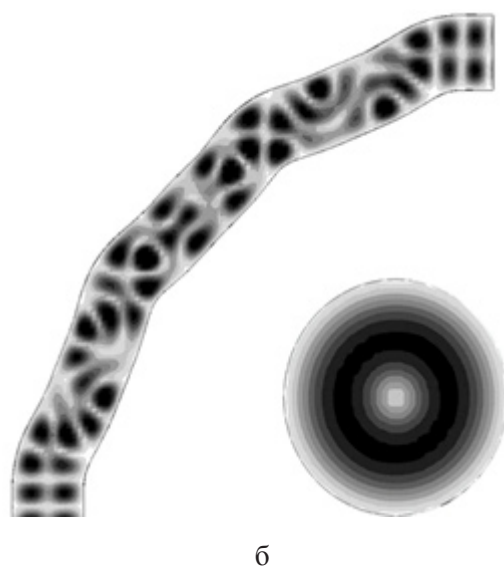
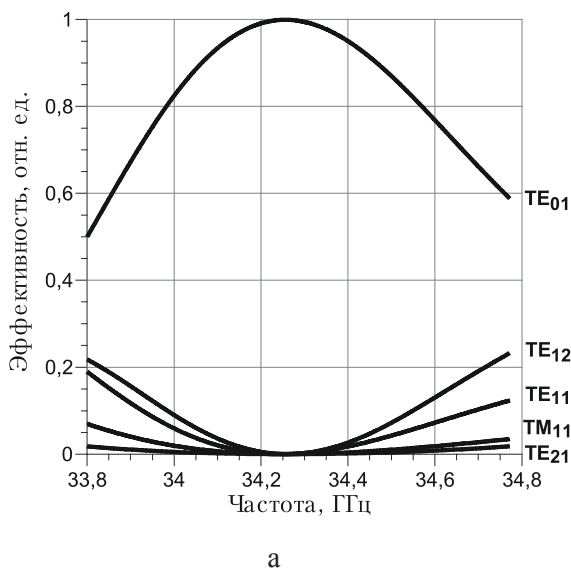


Рис. 3. Результаты расчета волноводного поворота методом поперечных сечений, где *а* – прохождение моды TE_{01} и ее рассеяние в паразитные моды на выходе поворота; *б* – мгновенное распределение амплитуды электрического поля в продольном и поперечном сечении волноводного поворота

частоте 34,272 ГГц, и ширина полосы преобразования по частоте составила около 1 % на уровне 95 % мощности. Результаты расчета методом поперечных сечений представлены на рис. 3.

Задача об оптимальном согласовании

Поворот эллиптического поперечного сечения представляет собой устройство, работающее на волноводной моде, являющейся невырожденной. Однако паразитное рассеяние рабочей моды в другие распространяющиеся моды не исчезает. Поэтому для обеспечения высокой эффективности и максимально широкой полосы передачи необходима оптимизация профиля кривизны изгиба.

Оптимизация профиля может быть выполнена с помощью теории Чебышевских переходов [5; 6]. Для этого рассмотрим достаточно общую задачу согласования двух волноводных секций (первой и третьей) за счет участка второй секции между ними с распространяющимися в них двумя связанными волнами. Одна из волн рабочая, второй пусть будет та связанная с первой волна, связь с которой максимальна. В первой волноводной секции распространяется волна, которую необходимо сохранить без потерь при переходе в третью секцию с другими параметрами. Иначе говоря, необходимо рассчитать согласующий участок, который обеспечивает отсутствие паразитной моды в последней секции (рис. 4).

В качестве таких секций могут выступать, в частности, отрезки изогнутых волноводов в задаче оптимизации кривизны поворота или отрезки волноводов сложного поперечного сечения в задаче о переходе от круглого волновода к волноводу требуемого поперечного сечения.

Для решения задачи воспользуемся системой уравнений связанных волн для двух парциальных мод, распространяющихся в обеих волноводных секциях:

$$\begin{cases} \frac{\partial A_1}{\partial z} - i\delta A_1 = i\kappa A_2 \\ \frac{\partial A_2}{\partial z} + i\delta A_2 = i\kappa A_1 \end{cases}, \quad (1)$$

где κ – коэффициент связи между модами, δ – расстройка между их постоянными распространения. Связь между модами обусловлена отличием рассматриваемой волноводной секции от прямолинейного волновода простого (в частности, круглого) поперечного сечения.

Решение системы уравнений (1) можно записать в виде линейной комбинации нормальных мод:

$$\begin{cases} A_1 = \frac{B_1 e^{i\gamma z}}{1 + \alpha^2} + \alpha^2 \frac{B_2 e^{-i\gamma z}}{1 + \alpha^2} \\ A_2 = \alpha \frac{B_1 e^{i\gamma z}}{1 + \alpha^2} - \alpha \frac{B_2 e^{-i\gamma z}}{1 + \alpha^2} \end{cases}, \quad (2)$$

где $\gamma = \sqrt{\delta^2 + \kappa^2}$ и $\alpha = \frac{\delta - \gamma}{\kappa}$, а B_1 и B_2 – амплитуды нормальных мод, подчиняющихся системе уравнений:

$$\begin{cases} B_1' + i\gamma B_1 = -\frac{\alpha'}{1+\alpha'^2} B_2 \\ B_2' - i\gamma B_2 = \frac{\alpha'}{1+\alpha'^2} B_1 \end{cases} \quad (3)$$

Если параметры среды не меняются по длине, то коэффициенты в правой части уравнений (3) равны нулю. Решение системы при этом представляет собой две свободно распространяющиеся нормальные моды с постоянными распространения $+\gamma$ и $-\gamma$. В случае волноводной секции с меняющимися параметрами необходимо найти α_{II} и длину согласующего участка L , чтобы выполнить условие отсутствия паразитной волны в третьей волноводной секции $B_2^{III} = 0$ (см. рис. 4).

Воспользовавшись равенством амплитуд парциальных мод на границах сред: $A_{1,2}^I = A_{1,2}^{II}$ при $z = 0$ и $A_{1,2}^{II} = A_{1,2}^{III}$ при $z = L$ с учетом $B_2^{III} = 0$, получим систему из четырех алгебраических уравнений, решение которой относительно α_{II} дает искомый результат в виде двух условий:

$$\begin{cases} \gamma_{II} L = \frac{\pi}{2} \\ \alpha_{II} = \frac{-1 + \alpha_I \alpha_{III} + \sqrt{1 + \alpha_I^2 + \alpha_{III}^2 + \alpha_I^2 \alpha_{III}^2}}{\alpha_I + \alpha_{III}} \end{cases} \quad (4)$$

Полученное решение (4) при увеличении числа согласующих участков можно использовать для построения плавного перехода от одной волноводной секции к другой. На рис. 5 показан пример построения сглаженного перехода при большом числе согласующих участков.

Поворот с эллиптическим поперечным сечением

Рассмотрим волноводный поворот, основанный на переходе с круглого поперечного сечения на эллиптическое. Расчет собственных мод эллиптического волновода производился методом интегральных уравнений [7]. Была выбрана эллиптичность, обеспечивающая достаточное различие между постоянными распространения мод TE_{01} и TM_{11} (рис. 6, а) в соответствии с очевидным критерием $\Delta h \cdot L \geq \pi$, где Δh – разность постоянных распространения мод, а L – длина поворота.

Заметим, что в волноводе эллиптического сечения мода TM_{11} расщепляется на высокочастотную и низкочастотную моды, имеющие

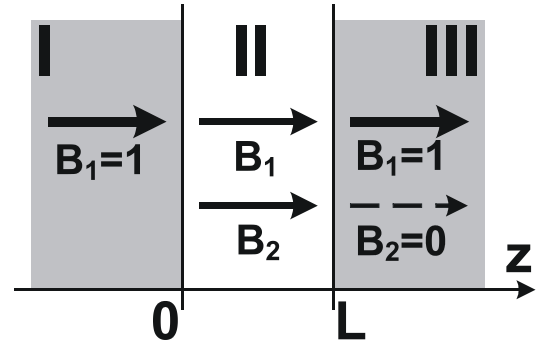


Рис. 4. К задаче согласования сред I и III, где L – длина согласующего участка

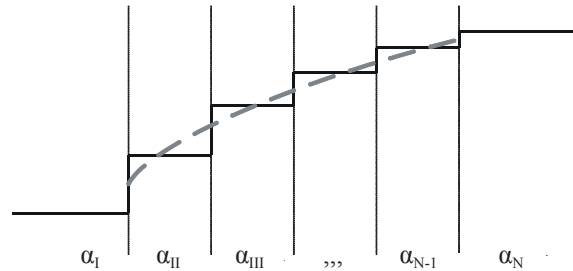


Рис. 5. Сглаженный переход для согласования двух сред (I и N)

различную ориентацию электрического поля относительно эллипса (см. рис. 6, б). При повороте волновода в плоскости большой оси эллипса мода TE_{01} связывается только с высокочастотной модой TM_{11}^H , а при изгибе в плос-

кости малой оси – с низкочастотной TM_{11}^L .

Оптимальный профиль радиуса кривизны может быть найден, если представить поворот в виде участков постоянной кривизны, длины и радиусы кривизны которых могут быть найдены на основе методики предыдущего параграфа с использованием формулы (4). При этом предельное (в пределе бесконечного числа согласующих участков) решение задачи об оптимальной, по Чебышеву, передаче невырожденной моды в волноводном повороте круглого сечения было получено в [6]. Воспользуемся найденным в [6] пределом для кривизны поворота $\chi(z)$ в зависимости от продольной координаты для нашего случая волновода эллиптического сечения:

$$\chi(z) = \frac{\rho_0}{\cosh(A)} \left\{ \frac{A^2}{L} \frac{I_1[A\sqrt{1-(2z/L)^2}]}{A\sqrt{1-(2z/L)^2}} + \frac{1}{2} \left[\delta\left(z - \frac{L}{2}\right) + \delta\left(z + \frac{L}{2}\right) \right] \right\}, \quad (5)$$

здесь z – координата вдоль поворота ($z = [-L/2, L/2]$), I_1 – модифицированная функция Бессе-

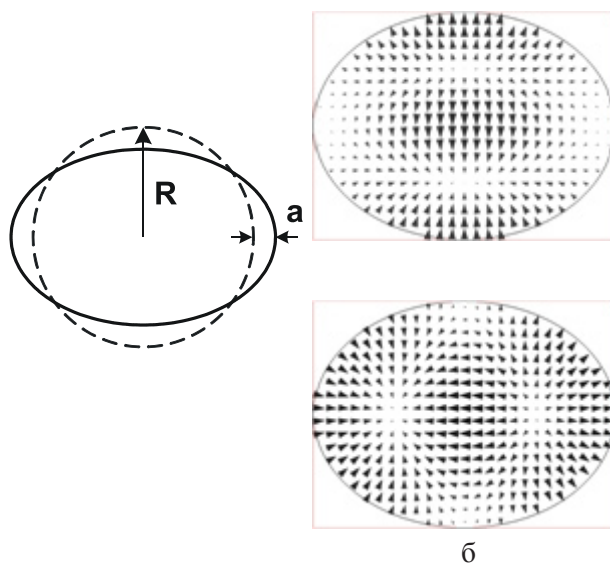
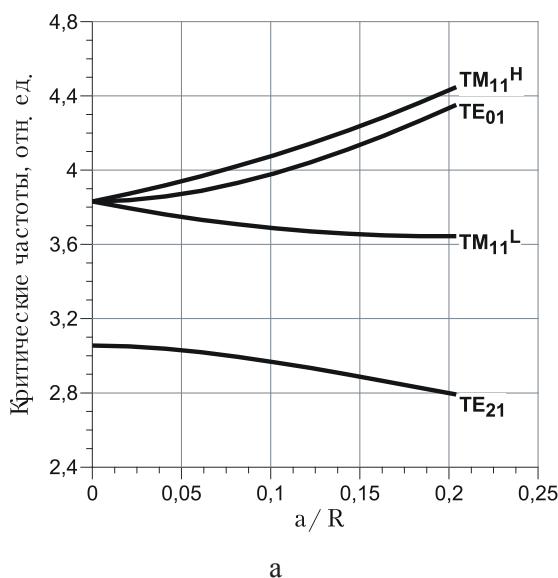


Рис. 6. Нормированные критические частоты мод в зависимости от эллиптичности сечения (а), где с пометками Н — высокочастотное и L — низкочастотное колебания моды TM_{11} ; распределение электрического поля в поперечном сечении для TM_{11}^H и TM_{11}^L (б)

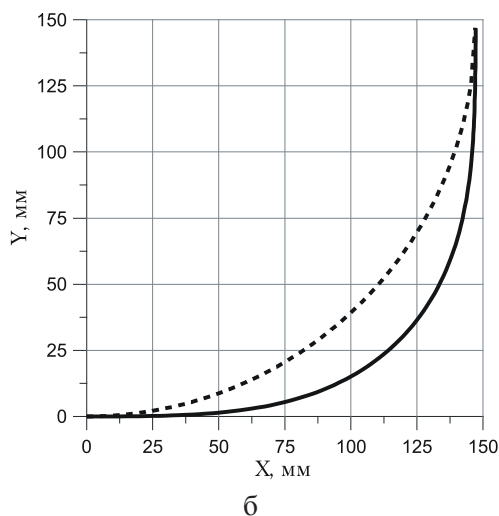
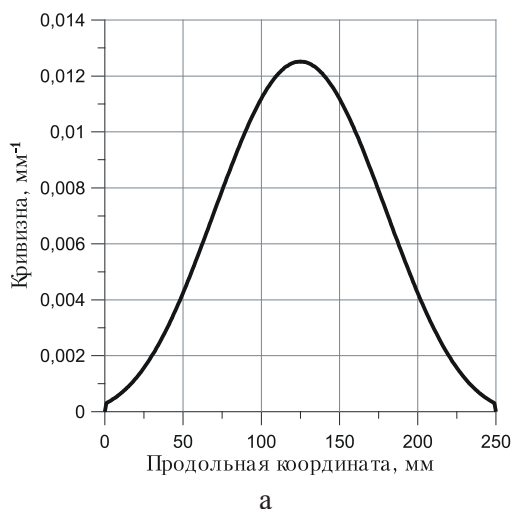


Рис. 7. Решение, полученное путем оптимизации волноводного поворота эллиптического поперечного сечения: а — зависимость кривизны поворота от продольной координаты; б — вид поворота в продольном сечении (пунктиром для сравнения показан поворот с постоянным радиусом кривизны)

для 1-го рода, L — длина поворота, ρ_0 и A — параметры изгиба. Из выражения видно, что в кривизне присутствуют неустранимые скачки в начале и конце поворота, что связано с наличием первого и последнего согласующих участков (см. рис. 4 и 5).

Выбор параметров ρ_0 , A и длины L осуществлялся из соображений обеспечения эффективности не ниже 99 %, максимальной ширины полосы (не менее 10 %) и минимальных величин скачков кривизны на концах, что обусловлено удобством изготовления (рис. 7, а). В результате выбора параметров был предложен волноводный поворот эллиптического сечения на частоту 34 ГГц с большой и малой осями эллипса — 14 и 10,5 мм соответственно. Поскольку задача об оптимальном согласовании была решена в приближении двух связанных мод (в этом же приближении получена формула (5)), а число распространяющихся мод в выбранном волноводе существенно больше, поворот был независимо проверен расчетом по методу поперечных сечений с учетом всех распространяющихся волн. Согласно проведенным расчетам эффективность составила 99,9 % на центральной рабочей частоте 34,272 ГГц (рис. 8, а).

Поворот был выполнен в плоскости большой оси эллиптического сечения. Такой поворот предпочтителен с точки зрения обеспечения электропрочности на больших СВЧ мощностях. Поскольку поворот изготавливается из двух соединенных воедино одинаковых металлических брусков, в каждом

из которых выфрезировывается лишь половина канала волновода, то неизбежна щель, соединяющая бруски. При выбранном виде поворота поле рабочей моды эллиптического волновода близко к нулю у стенок, как раз в местах соединений (см. рис. 8, б).

Для согласования входа и выхода поворота с волноводами кругового сечения были рассчитаны и изготовлены два одинаковых перехода с круглого сечения на эллиптическое. Переходы были оптимизированы с помощью методики, изложенной в разделе об

оптимальном согласовании. Для обеспечения компактности длина перехода соответствовала длине всего одной согласующей секции. Основной паразитной волной, связанной с рабочей, являлась мода TE_{21} , уровень которой минимизировался. Переход обеспечил высокую эффективность преобразования моды TE_{01} волновода кругового сечения в рабочую моду поворота, имеющего эллиптическое сечение, в полосе частот, превышающей рабочую полосу частот самого поворота (рис. 9).

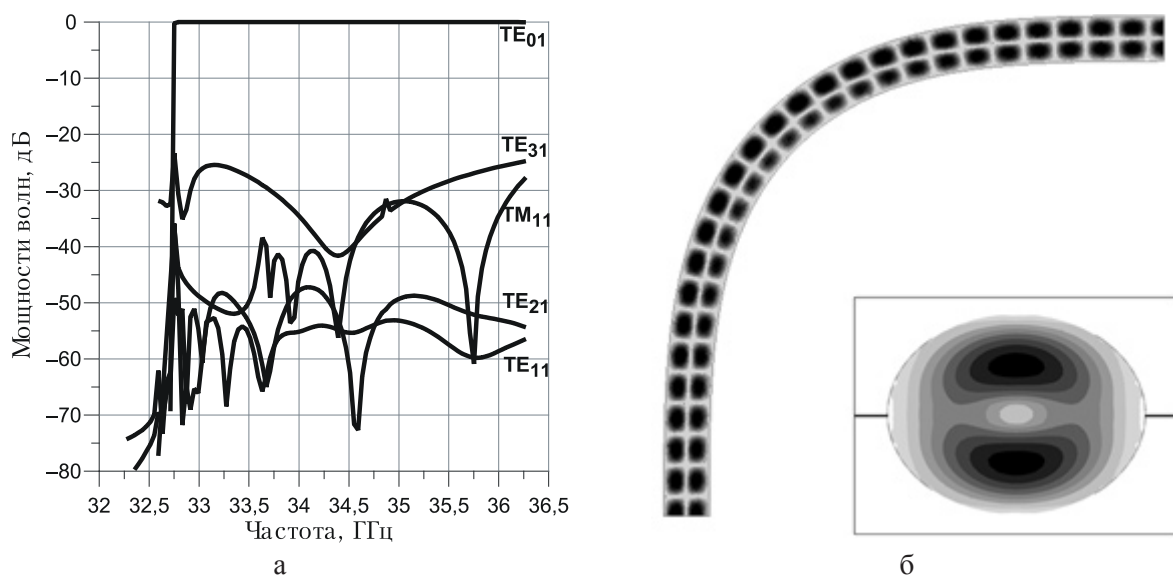


Рис. 8. Результаты расчета волноводного поворота с эллиптическим поперечным сечением, где
 а – прохождение рабочей моды через поворот и ее рассеяние в паразитные моды,
 б – мгновенное распределение амплитуды электрического поля в продольном и поперечном сечении волноводного поворота

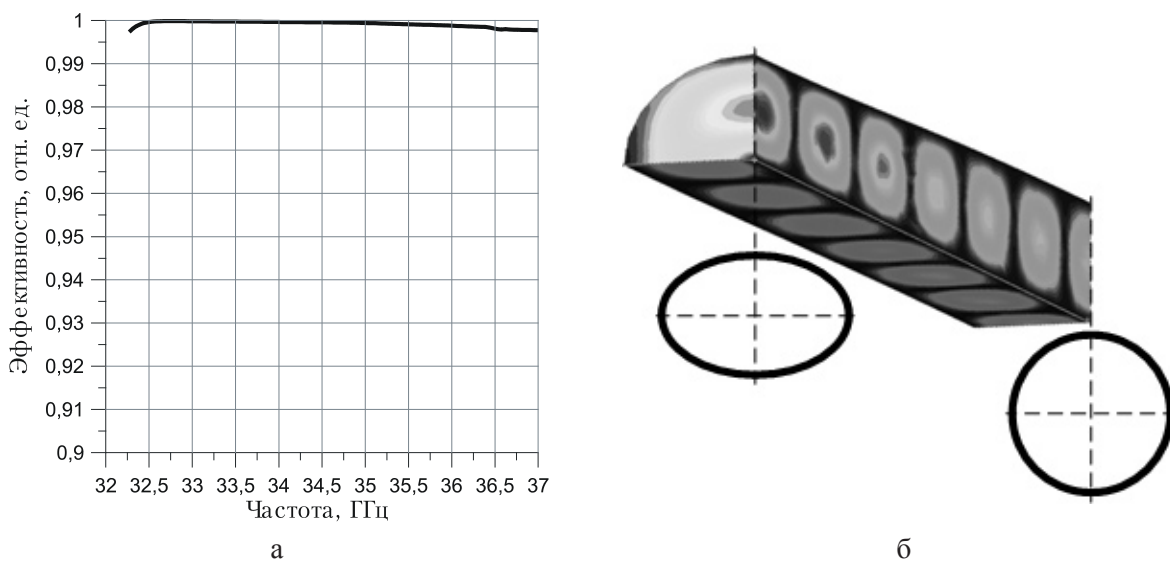


Рис. 9. Результаты расчета волноводного перехода с круглого сечения на эллиптическое, где
 а – эффективность передачи TE_{01} моды с круглого сечения в эллиптическое;
 б – мгновенное распределение амплитуды электрического поля в переходе

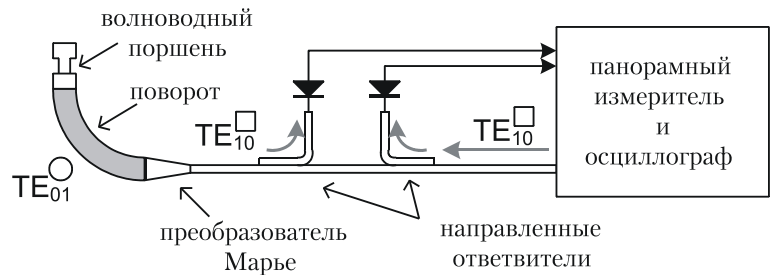


Рис. 10. Блок-схема эксперимента для измерения эффективности поворотов

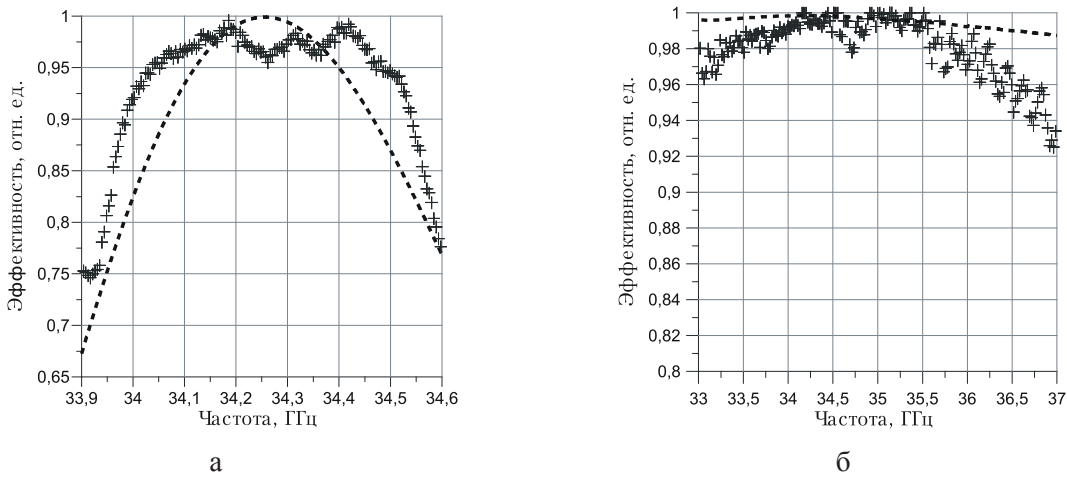


Рис. 11. Зависимость эффективности прохождения моды TE_{01} через волноводные повороты:
а — с неизменным круглым сечением и переменным радиусом кривизны;
б — с эллиптическим поперечным сечением (пунктиром обозначены результаты расчета)

Экспериментальная проверка волноводных поворотов

Рассчитанные повороты были изготовлены из алюминия марки Д16. Для измерения эффективности поворотов была собрана установка, блок-схема которой представлена на рис. 10. Рабочая мода TE_{01} возбуждалась с помощью широкополосного преобразователя Марье и регистрировалась с помощью первого направленного ответвителя. После прохождения поворота мода TE_{01} полностью отражалась от подвижного поршня, выполненного в виде отрезка волновода закритического (в исследуемой полосе частот) сечения. Закритический волновод был способен пропускать все моды с более низкими критическими частотами, чем у TE_{01} . Отраженное излучение на моде TE_{01} после прохождения всего тракта в

обратном направлении регистрировалось с помощью второго направленного ответвителя. Считая, что все возникающие паразитные моды теряются, проходя сквозь поршень, отношение сигналов со второго и первого ответвителей дает эффективность двукратного прохождения рабочей моды через поворот. Положение поршня влияет на фазу отражения паразитных мод, но в эксперименте на рабочей частоте изменения уровня отражения в пределах точности измерений не наблюдалось, что подтверждает высокую эффективность поворотов. На рис. 11 представлены экспериментальные данные по эффективности поворотов в зависимости от частоты, которые хорошо согласуются с расчетом. Параметры волноводных поворотов приведены ниже:

Параметры поворота	С круглым сечением	С эллиптическим сечением
Эффективность на частоте 34,272 ГГц	$98 \pm 2 \%$	$98 \pm 2 \%$
Полоса пропускания по 95 %-му уровню	1,3 %	10 %
Средний радиус волновода	7,87 мм	6,13 мм
Эллиптичность волновода (a/R), малая и большая полуоси эллипса	0 —	0,14 5,25; 7 мм
Продольная длина поворота	145,9 мм	250 мм

Заключение

Исследованы два новых варианта волноводных поворотов, обеспечивающих эффективную передачу моды TE_{01} за счет снятия вырождения с модой TM_{11} .

Первый – волноводный поворот переменного радиуса кривизны, имеет полосу пропускания 1,3 % по уровню 95 % и эффективность 98 ± 2 % на частоте 34,272 ГГц.

Второй – волноводный поворот эллиптического поперечного сечения, обеспечивает широкую полосу передачи моды TE_{01} – 10 % по уровню 95 % и имеет эффективность не хуже 98 % на частоте 34,272 ГГц.

Список литературы

1. *Волноводные* линии передачи с малыми потерями: Сб. ст. / Под ред. В. Б. Штейншлейгера. М.: Иностран. лит., 1960. 480 с.

2. Денисов Г. Г., Калынова Г. И., Соболев Д. И. // Изв. вузов. Радиофизика. 2004. Т. 47, № 8. С. 688.

3. Jouguet M. Effets de la courbure dans un guide à section circulaire // Câbl. et Trans. 1947. Vol. 1. No. 2. P. 133.

4. Каценеленбаум Б. З. Теория нерегулярных волноводов с медленно меняющимися параметрами. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 217 с.

5. Klopfenstein R. W. A transmission line taper of improved design // Proceedings of the IRE. 1956. No. 1. P. 31.

6. Керженцева Н. П. Волноводный изгиб переменной кривизны // Радиотехника и электроника. 1960. No. 5. С. 733.

7. Denisov G. G., Kuzikov S. V. Eigenmodes evolution due to changing the shape of the waveguide cross-section // Int. J. of Infrared and Millimeter Waves. 1997. Vol. 18. No. 3. P. 733.

Материал поступил в редколлегию 01.04.2007

УДК 372.853

А. В. Аржанников^{1,2}, Г. В. Меледин¹¹ Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия² Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 11, Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: dean@phys.nsu.ru

КООРДИНАЦИЯ ФИЗИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ В СИБИРСКОМ РЕГИОНЕ (ДВАДЦАТИЛЕТНИЙ ОПЫТ РЕАЛИЗАЦИИ)

Описан опыт, накопленный Координационным советом по физическому образованию Сибирского региона по поддержке и развитию преподавания физики в классических и технических университетах, расположенных на обширной территории от Урала до Якутии. Обозначены направления деятельности Совета, способствующие подготовке выпускников школ к изучению естественно-научных и технических дисциплин в вузах и поддерживающие учебно-методическое и техническое обеспечение университетов на уровне, приемлемом для магистерской и аспирантской подготовки. Намечены пути развития по координации деятельности физиков региона не только в рамках университетов, но и исследовательских институтов.

Исторический экскурс

В эпоху Советского Союза преподавание физики в школах и вузах отслеживалось и в значительной мере регламентировалось Министерством образования, которое создавало и поддерживало различного рода структуры и объединения соответствующих специалистов. В частности, в 1985 г. по приказу Министра образования СССР Г. А. Ягодина за № 552 от 30.07.1985 был образован Научно-методический совет (НМС) по физике зоны Урала, Сибири и Дальнего Востока. По предложению ректора НГУ академика АН СССР Спартак Тимофеевича Беляева председателем НМС был назначен профессор И. Н. Мешков, а ученым секретарем Совета – доцент Г. В. Меледин, которые в то время были сотрудниками кафедры общей физики НГУ. По результатам взаимного общения ректоров вузов всего Зауралья был также сформирован список членов Президиума НМС.

Учитывая необъятные просторы данного региона и удаленность его ведущих городов от столицы страны на многие тысячи километров, в качестве основной формы работы были избраны выездные сессии Президиума НМС, которые должны были проходить последовательно в различных городах региона. Такие мероприятия планировалось проводить с ши-

роким участием профессорско-преподавательского состава и руководства университетов и технических вузов данного города. При этом предполагалось подробное знакомство членов Президиума НМС с программами обучения, физическими практикумами и учебными лабораториями, с научной работой преподавателей. Такой подход позволял решать проблемы, связанные с разобщенностью в преподавании физики в вузах данного города и в конечном счете способствовал их решению в регионе в целом.

На выездных заседаниях решались задачи обеспечения учебной литературой, организации и проведения практикумов, компьютеризации образования; обсуждались вопросы, относящиеся к аккредитации и аттестации вузов, к реализации многоуровневой системы обучения (бакалавриат и магистратура), к участию в научных и методических программах; проводилась экспертная оценка учебных планов и программ. Такая форма работы позволяла регулярно обмениваться опытом в образовательной деятельности, контролировать уровень преподавания физики в вузах региона, а при необходимости и отстаивать перед руководством некоторых технических вузов приемлемый объем фундаментальной подготовки по курсу физики.

За восемь лет работы НМС Урала, Сибири и Дальнего Востока было проведено 16 выездных заседаний Президиума: Новосибирск (1986, 1991, 1995 гг.), Красноярск (1987, 1988 гг.), Екатеринбург (1986, 1992, 1998 гг.), Челябинск (1987 г.), Томск (1988, 1997 гг.), Омск (1989 г.), Тюмень (1989 г.) Кемерово (1990 г.), Барнаул (1992 г.), Иркутск (1993 г.). По итогам проведения выездных заседаний были приняты и разосланы по вузам, соответственно, 16 решений Совета, которые были дополнены также выпуском 14 информационных бюллетеней. Информация о работе Совета регулярно отправлялась в Министерство образования и руководству НМС по физике Российской Федерации. По мнению членов Президиума, а также отзывам участников выездных заседаний работа Научно-методического совета была по-настоящему полезной для поддержания высокого уровня преподавания физики в краях и областях, охватываемых этой деятельностью. Кроме того, в 1988 г. в Красноярске и в 1991 г. в Новосибирске были проведены зональные совещания-семинары с участием заведующих кафедрами об-

щей физики вузов Урала, Сибири и Дальнего Востока, которые сопровождались публикацией тезисов докладов. По решению Совета в течение нескольких лет издавался «Сибирский физический журнал», главным редактором которого был известный ученый, член-корреспондент РАН И. Б. Хриплович.

К сожалению, финансовые проблемы последних пятнадцати лет привели к разрыву связей НМС с вузами Дальнего востока (города Хабаровск и Владивосток). По этой же причине пришлось сократить периодичность проведения выездных заседаний до одного в год. Уменьшилось также и число иногородних участников сессий. В этих условиях произошла реорганизация Совета. По приказу Министерства образования за № 1211 от 16.06.97 НМС Российской Федерации был преобразован в Координационный совет по физическому образованию Российской Федерации с учреждением соответствующих региональных отделений. Несмотря на указанное решение министерства, руководством НМС по физике зоны Урала и Сибири во главе с профессором Б. А. Князевым были проведены еще два выез-



Томск
27–28 сентября 2004 г.



Перед участниками выездного заседания выступают ректоры ведущих томских университетов:
слева сверху – профессор Юрий Петрович Похолков (ТГТУ),
справа сверху – профессор Георгий Владимирович Майер (ТГУ)

дных заседания по прежней схеме: в 1998 г. в Екатеринбурге, а в 1999 г. в Красноярске. Семнадцатое по счету выездное заседание НМС, проведенное в Красноярске в 1999 г., послужило учредительным мероприятием для создания Координационного совета по физическому образованию (КСФО) Сибирского региона и получило цифровое обозначение 1 (17). Соответственно, следующее выездное заседание, проведенное в 1999 г. в Якутске, было зарегистрировано за номером 2 (18). Таким образом, деятельность КСФО Сибирского региона явилась прямым продолжением работы Научно-методического совета по физике этого региона. В следующем, 2000 г. в Иркутске было проведено выездное заседание КСФО Сибирского региона под председательством профессора НГУ А. В. Аржанникова. Статус ученого секретаря КСФО по-прежнему сохранился за профессором Г. В. Мелединым.

Последующие выездные заседания КСФО СР проходили: 4 (20) – в Кемерово (2002 г.), 5 (21) – в Красноярске (2001 г.), 6 (20) – в Барнауле (2002 г.), в 7 (23) – в Тюмени (2003 г.), 8 (24) – в Томске (2004 г.), 9 (25) – в Новосибирске (2005 г.). Очередное 10 (26) заседание проведено 24–26 марта 2007 г. в Омске. В ходе перечисленных выездных заседаний Коорди-

национного совета был обсужден целый ряд проблем, которые глубоко затрагивают развитие физического образования в Сибирском регионе. По результатам выездных заседаний Совет вынес, соответственно, десять решений, которые касались не только данного конкретного университета, где было проведено заседание, но и всех вузов региона, в которых ключевую роль играет преподавание физики. Исходя из этого, принятые решения, как правило, рассылались в университеты всех основных городов Сибири.

Следует сказать, что буквально за неделю до выездного заседания, проведенного в марте текущего года в городе Омске, в Академгородке г. Новосибирска прошло совместное заседание Объединенного ученого совета по физико-техническим наукам СО РАН и КСФО СР, на котором обсуждалась роль физического образования в подготовке молодых научных кадров по естественно-научным направлениям и выделены ключевые проблемы физического образования в университетах Сибирского региона.

Представление о направлениях деятельности Координационного совета в течение последнего десятилетия можно получить на основе тематики обсуждаемых на его заседа-



На выездном заседании КСФО в ОмГУ в марте 2007 г.: выступающий – и. о. министра образования Омской области доцент Александр Михайлович Соломатин; сидящий слева за партой слушатель – ректор ОмГУ профессор Геннадий Иванович Геринг

ниях проблем и решений, принятых по итогам этих обсуждений.

Проблемы физического образования в Сибирском регионе и пути их решения с позиции КСФО

Поскольку на рубеже столетий наша страна пережила очередной раз сильнейшее социальное потрясение, затронувшее все стороны жизни общества, то это отрицательно повлияло также и на состояние школьного и вузовского образования. В таких условиях Координационный совет призван был отслеживать ситуацию, складывающуюся в школах и вузах региона по вопросам преподавания физики, и по возможности демпфировать отрицательные последствия от непродуманных решений руководства страны.

В частности, полное недоумение вызвало у членов КСФО Сибирского региона решение Министерства образования и науки о необязательности выпускного экзамена по физике в средней общеобразовательной школе. Тем более что это произошло в условиях, когда в стране провозглашен переход к высокотехнологичному типу производства с повсеместной опорой на инновационный путь развития. По этой причине в своих решениях мы обратились в Методический совет по физическому образованию УМО классических университетов Российской Федерации с предложением потребовать от правительственных органов восстановить обязательный экзамен по физике в школе. Аналогичное обращение было передано членам Президентского совета по науке, образованию и технологиям с тем, чтобы мнение профессорско-преподавательского состава университетов Сибири было доведено до Президента Российской Федерации.

Другим решением Министерства образования и науки, вызвавшим отрицательную реакцию Координационного совета, было провозглашение обязательности зачисления для обучения на первый курс по результатам единого государственного экзамена (ЕГЭ) во все вузы без исключения. По мнению Координационного совета, использование системы ЕГЭ для зачисления на первый курс вузов необходимо дополнить альтернативной системой приемных экзаменов по физике, если именно эта учебная дисциплина является ключевой при обучении по избранной абитуриентом специальности. В данном

направлении не требуется никаких дополнительных методических разработок, поскольку система конкурсных приемных экзаменов уже давно прекрасно работает при отборе для обучения в целом ряде университетов (МГУ, МФТИ, ЛГУ, НГУ, ТГУ), что подтверждается высоким рейтингом выпускников этих вузов.

В своих решениях КСФО неоднократно подчеркивал, что недопустимо сводить физику к разряду второстепенных, необязательных предметов в школьном преподавании, поскольку она не только обеспечивает базовую, фундаментальную основу для подготовки специалистов для научных исследований и высокотехнологичного материального производства, но и формирует научное мировоззрение современного человека. По мнению Совета, необходимо в корне изменить тенденции, направленные на разрушение целостного преподавания естественных наук, поскольку именно эти науки формируют объективное восприятие окружающего мира и на этой основе противостоят невероятно разросшимся сегодня в обществе суевериям и невежеству. Российская Федерация остро нуждается в государственной программе пропаганды научных знаний, предусматривающей активное противодействие распространению лженаучных представлений в программах телевидения и радио, а также в публикациях в средствах массовой информации. В связи с этим Совет считает целесообразным распространить на другие вузы региона опыт НГУ по мультимедийной трансляции через Интернет лекций известных ученых, которые освещают современные представления в различных естественно-научных дисциплинах.

КСФО Сибирского региона постоянно поддерживает систему довузовской подготовки школьников, физических олимпиад, летних и зимних школ и других местных инициатив, способствующих росту интереса к физике и тем самым увеличению конкурса на физические факультеты и инженерно-физические специальности. В этом отношении большую роль может играть использование современных информационно-коммуникационных технологий. Примером их успешного использования служит проведение в 1999 и 2000 гг. российско-американских Олимпиад школьников по физике в форме видеоконференции по сети Интернет. С российской стороны в качестве орга-

низаторов выступали физики НГУ¹ и СПбГУ, а с американской стороны – преподаватели из Центров обучения школьников физике в городах Сан-Диего и Сиэтл. При этом каждая из участвующих в соревновании команда состояла из школьников всех четырех городов, а члены всех интернациональных команд были объединены посредством видеоконференции и работы в едином чате через Интернет. Это обеспечивало командам обсуждение и формулирование решения поставленных задач. Развитием этого направления в обучении студентов и школьников служит ныне реализуемый проект по программе TEMPUS под названием «Объединенная российско-европейская лаборатория распределенных мультимедийных ресурсов»². В рамках этого проекта, ключевыми участниками которого являются КрТГУ (Красноярск) и НГУ, вузы и школы получают доступ через Интернет не только к информационной сети ряда университетов Сибирского региона, но также и к части образовательных ресурсов Европейского Союза. При этом предполагается, что непосредственно в вузах и школах будут создаваться специальные компьютерные и лабораторные практикумы с компьютерным сбором и обработкой данных, а для преподавания будут шире использоваться мультимедийные технологии. Данное направление деятельности по развитию физического образования в Сибирском регионе может получить дополнительный импульс, если для связи между вузами использовать возможности информационной сети Сибирского отделения РАН, поскольку именно сеть СО РАН охватывает ключевые университетские города этого региона.

В качестве одной из важнейших задач КСФО Сибирского региона считает для себя поддержку разработки и издания учебно-методических пособий и учебников для преподавания физики в университетах. Совет организует рецензирование подготовленных к изданию материалов, а также обеспечивает поддержку их ускоренному прохождению через разрешительные процедуры в Учебно-методическом совете по физике УМО по классическому университетскому образованию для издания материалов под грифом УМО. Здесь важно отметить, что в ряде вузов региона (например, в НГУ, ТПУ, ТюмГУ) успешно издаются целые последова-

тельности учебников по различным разделам физики, которые с успехом могут использовать студенты других университетов.

Что касается учебных программ вузов, то они также являются предметом детальных обсуждений в ходе заседаний Координационного совета. В своих решениях КСФО неоднократно подчеркивал, что стандарты, регламентирующие преподавание физики в технических университетах, требуют пересмотра, поскольку они не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к знаниям по этому предмету со стороны освоения учебного материала по специальным дисциплинам. Кроме того, по мнению Совета, необходима тесная привязка программ и последовательности изложения учебных материалов по таким курсам, как физика, математика и информатика.

Учитывая большое различие выпускников школ в уровне подготовки по физике, Совет предложил вузам предусмотреть занятия по изучению школьного курса физики в ходе 1-го семестра (курс коррекции или погружения), а затем уже переходить к изучению собственно разделов физики, предусмотренных вузовской программой. Интерес представляет также идея, выдвинутая в свое время профессором НГУ Р. И. Солоухиным – начинать изучение экспериментальной физики не с практикума по механике, как это делается по устоявшейся схеме обучения в вузах, а с измерительного практикума. Такой подход позволяет научить студентов вести измерения физических величин и осуществлять обработку полученных данных на самом первом этапе обучения, что в дальнейшем обеспечивает им возможность более уверенно выполнять эксперименты в ходе лабораторных работ во всех последующих учебных практикумах. Эффективность данного подхода доказана не только в ходе многолетней его реализации на физическом факультете НГУ, но и подтверждена частичным его использованием на соответствующих факультетах других вузов.

Распространению оригинальных разработок для образовательного процесса в значительной мере способствуют проводимые в ходе выездных заседаний детальные обсуждения сведений о новых учебных курсах, программах, экспериментальных стендах, электронных учебниках и задачах по физике, включая электронные их варианты. При этом довольно часто представленные сведения о разработках позволяют переходить к обсуждению возмож-

¹ www.phys.nsu.ru

² www.jointlab.ru

ности взаимных поставок учебного оборудования. Данное направление деятельности КСФО по организации взаимного информирования физиков, работающих в различных вузах региона, может существенно усилиться благодаря использованию сайта КСФО, который недавно начал свою работу.

Преподавание естественно-научных дисциплин, физики в особенности, немыслимо без оснащения соответствующих лабораторных практикумов современными приборами и исследовательским оборудованием. По этой причине в 90-е гг. прошлого столетия, когда отмечалось полное отсутствие финансирования для пополнения приборной базы вузов, Координационный совет постоянно обращался к руководству университетов, а через УМО и непосредственно в Министерство образования и науки с напоминанием о недопустимости сложившейся ситуации по оснащению учебных практикумов. Под давлением общественного мнения руководство страны в настоящий период сформировало программу поддержки приборной базы высшей школы. Однако система мер по переоснащению приборного парка вузов, провозглашенная ныне Министерством образования и науки, нацелена главным образом на отдельные элитные вузы, и по этой причине представляется нам неадекватной задаче всеобщего подъема научно-технологического уровня страны. К тому же крайне низкий уровень оплаты труда инженерного и вспомогательного персонала в вузах также не способствует эффективной работе учебных практикумов, которая представляется необходимым условием для подготовки высокопрофессиональных инженерно-технических кадров, а также исследователей мирового уровня.

Нельзя не отметить, что труд профессорско-преподавательского состава вузов и школьных педагогов оплачивается неоправданно низко по сравнению с зарплатой других категорий работников, а это, несомненно, сказывается на кадровом составе образовательных учреждений. Именно по причине низких зарплат в данное время вузы теряют работников не только старшего возраста, что является результатом естественных процессов, но также и среднее поколение, которое составляют высокообразованные профессионалы с большим опытом работы. Вполне понятно, что при этом теряется преемственность поколений, пропадают важные традиции, сложившиеся в высшей школе. Все отмеченные финансовые проблемы, пре-

пятствующие развитию физического образования, постоянно обсуждаются в ходе заседаний КСФО Сибирского региона. В ходе этих обсуждений были сформулированы обращения в государственные органы о выделении вузам приемлемого финансирования, а также происходил обмен опытом по локальному решению финансовых проблем в рамках отдельного вуза, или группы вузов одного города.

Координационный совет отчетливо понимает, что на данном этапе развития общества одной из ключевых задач высшей школы стала интеграция образовательной, научно-исследовательской и инновационной деятельности. В связи с этим особенно актуальным стало включение студентов и аспирантов в исследовательскую работу с выходом на инновационное предпринимательство. Для реализации такого рода деятельности в вузах следует создавать творческие лаборатории и коллективы, целью которых, в частности, должно стать создание в молодежной среде атмосферы, которая стимулирует поиск путей коммерциализации результатов исследований. В качестве положительного примера такой творческой среды в ходе заседаний КСФО отмечены классический и технический университеты города Томска.

Следует подчеркнуть, что высказываемые Координационным советом озабоченности по состоянию преподавания физики и оснащению учебных практикумов лабораторным оборудованием, как правило, находят понимание со стороны руководства университетов, прежде всего ректоров, что позволяет несколько улучшить ситуацию в регионе по этим вопросам. В то же время существующие проблемы в физическом образовании региона, в прочем, как и во всей Российской Федерации, могут быть решены только через обращения в соответствующие руководящие органы регионального и всероссийского уровня. Такого рода обращения в адрес Министерства образования и науки РФ неоднократно осуществлялись через Президиум учебно-методического совета по физике УМО по классическому университетскому образованию. Примером аналогичного документа может служить принятое 19 марта текущего года «Решение совместного заседания Объединенного ученого совета по физико-техническим наукам Сибирского отделения РАН и Координационного совета по физическому образованию Сибирского региона», текст которого приводится ниже.



На совместном заседании ОУС по физико-техническим наукам Сибирского отделения РАН и КСФО Сибирского региона, 19 марта 2007 г. Выступающий – советник РАН, акад. РАН Эдуард Павлович Кругояков; слушатели на первом ряду – уч. секретарь ОУС Александр Александрович Карпушин, директор ИАЭ СО РАН чл.-корр. РАН Анатолий Михайлович Шалагин, председатель ОУС и директор ИЯФ СО РАН акад. РАН Александр Николаевич Скринский; слушатели на втором ряду – директор ИФ СО РАН (Красноярск) акад. РАН Василий Федорович Шабанов, директор ИФП СО РАН акад. РАН Александр Леонидович Асеев, заместитель директора ИФ СО РАН (Красноярск) проф. Сергей Геннадьевич Овчинников

**Решение совместного заседания Объединенного ученого совета
по физико-техническим наукам Сибирского отделения РАН и Координационного совета
по физическому образованию в Сибирском регионе 19 марта 2007 г.**

Заслушав доклад председателя Координационного совета по физическому образованию в Сибирском регионе (КСФО СР) д-ра физ.-мат. наук, проф. А. В. Аржанникова (НГУ, Новосибирск), сообщения акад. В. Ф. Шабанова (ИФ СО РАН Красноярск), чл.-корр. РАН Н. А. Ратахина (ИСЭ СО РАН, Томск), А. М. Шалагина (ИАиЭ, Новосибирск), докторов наук, профессоров В. Г. Дубровского (НГТУ, Новосибирск), В. П. Лукина (ИОА СО РАН, Томск), С. Г. Овчинникова (ИФ СО РАН, Красноярск), Г. С. Патрина (СибФедУ, Красноярск),

советы КОНСТАТИРУЮТ:

Уровень подготовки по физике резко упал как в средней, так и в высшей школе. Следствием этого стала слабая подготовка выпускников классических и технических университетов по физике. Поскольку физика в обозримом будущем останется основной наукой как с позиции познания фундаментальных свойств материи, так и в плане создания инструментария для других научных дисциплин, отставание в ее развитии грозит для России потерей достойного места в интеллектуальном мировом сообществе. Сложившаяся тревожная ситуация в основном связана с рядом недостаточно обоснованных действий Министерства образования и науки.

В частности:

1. Решениями министерства осуществлено значительное снижение объемов преподавания физики в программе средней школы и отменена обязательность сдачи выпускного экзамена по этому предмету.
2. Министерство директивно указало на необходимость прямого использования результатов ЕГЭ для зачисления во все классические университеты.
3. Стандарты по общефизическому образованию, предусмотренные министерством для технических университетов, не адекватны уровню требований по физике со стороны освоения специальных технических дисциплин.

4. Принятые Министерством образования и науки решения по финансовому обеспечению процесса переоснащения приборного фонда вузов сосредоточили все выделяемые финансовые средства всего лишь на нескольких университетах в регионе (Красноярск, Томск, Новосибирск), в то время как остальные вузы практически полностью лишены целенаправленных средств для закупки приборов и оборудования. Еще более плачевная ситуация сложилась с обеспечением физических лабораторий в средних школах.

С целью исправления ситуации, сложившейся в образовании по физике, на заседании принято совместное РЕШЕНИЕ:

1. Обратить внимание федеральных и региональных властей на катастрофическое состояние физического образования в средней и высшей школе.

2. Рекомендовать руководству классических и технических университетов Сибирского региона предусмотреть на 1-м курсе устранение пробелов в изучении школьного курса физики (курс коррекции и погружения).

3. Поскольку образовательные ресурсы не всех университетов региона могут обеспечить весь цикл дисциплин в полном объеме, считать необходимым обратиться к руководству Сибирского отделения РАН с просьбой о выделении ресурсов Интернет сети для трансляции образовательных материалов по университетам, расположенным в городах, где имеется сеть СО РАН. Университетам, расположенным в городах, где отсутствует сеть СО РАН, предоставить возможность присоединения к узлам этой сети через Интернет.

4. Считать необходимым:

– дополнить стандарты по физике для технических университетов и рекомендовать руководству этих вузов выдерживать требования по объемам и качеству преподавания физики;

– восстановить объемы преподавания физики в средней школе и ввести обязательность выпускного экзамена по этому предмету;

– предусмотреть вариативность использования результатов ЕГЭ при зачислении в университеты, имеющие различные целевые задачи в подготовке кадров.

5. Для обеспечения приборами и оборудованием тех кафедр, которые осуществляют преподавание физики в университетах, просить Министерство образования и науки направлять в каждый классический и технический университет денежные средства на их приобретение не менее 500 тыс. р. ежегодно. Для обеспечения специальных кабинетов физики в школах выделять не менее 100 тыс. р. ежегодно.

6. Рекомендовать институтам физико-технического профиля оказывать содействие университетам в вопросах повышения уровня преподавания физики как профессорско-преподавательскими кадрами, так и научным оборудованием, в частности, создавая совместные учебно-научные лаборатории, в том числе и общефизического профиля.

7. Поставить вопрос о создании специальных курсов (в том числе региональных) повышения квалификации учителей средних школ по физике.

8. Рекомендовать членам Советов активнее участвовать в пропаганде достижений физики с целью привлечения молодежи в науку.

Председатель ОУС по физико-техническим наукам
академик

А. Н. Скринский

Председатель КСФО СР
д-р физ.-мат. наук, профессор

А. В. Аржанников

Выводы, которые следуют из результатов деятельности КСФО

1. Принятая Координационным советом по физическому образованию Сибирского региона форма выездных заседаний, которые проходят поочередно в крупных городах региона, оправдала себя в полной мере. Благодаря детальному знакомству с ходом образователь-

ного процесса по физике непосредственно в вузах и школах различных городов региона удастся выявить ключевые проблемы этого процесса и обозначить адекватные меры к их устранению.

2. Тесное взаимодействие Координационного совета с руководством университетов в посещаемых городах, а также с руководящими структурами городского и областного мас-

штабов позволяет заметно улучшить оснащение практикумов по физике, стимулировать подготовку и издание учебно-методических материалов, обеспечить приемлемый уровень преподавания физики в классических и технических университетах.

3. Провозглашенный руководством Российской Федерации курс на становление высокотехнологических отраслей производства и переход страны на инновационный путь развития требует всемерного подъема физического образования, поскольку именно оно определяет уровень подготовки научных и инженерно-технических кадров. В связи с этим Координационный совет считает необходимым обращаться к руководящим органам страны по вопросам приемлемого финансового и материального обеспечения процесса физического образования на всех его уровнях. Совет также продолжит действия, направленные на объединение усилий профессорско-преподавательского состава вузов и научных сотрудников исследовательских институтов региона в деле обеспечения преподавательскими кадрами всего образовательного процесса: от средней школы вплоть до докторантуры.

4. В качестве одной из своих задач в ближайшие годы КСФО видит возрождение активной популяризации результатов научных исследований и, прежде всего, по физике, используя периодические издания и такие средства массовых коммуникаций как Интернет и телевидение.

Авторы считают своим приятным долгом подчеркнуть высокую роль, которую сыграли в работе Научно-методического совета зоны Урала, Сибири и Дальнего Востока профессора НГУ И. М. Мешков, В. Г. Дудников и Б. А. Князев. Мы искренне признательны членам Президиума КСФО Сибирского региона,

которые своим активным участием в работе нашего творческого объединения коллег-физиков обеспечивают приемлемый уровень преподавания этой дисциплины в университетах. В состав Президиума КСФО в последнее десятилетие входили следующие представители университетов из основных городов Сибирского региона:

Барнаул – Владимир Леонидович Орлов, профессор (АлтГТУ), Виктор Владимирович Поляков, профессор, декан ФФ (АлтГТУ), Александр Семенович Шатохин, проректор (АлтГТУ)

Иркутск – Юрий Васильевич Аграфонов, профессор, декан ФФ (ИГУ)

Кемерово – Юрий Николаевич Журавлев, профессор, декан ФФ (КГУ)

Красноярск – Геннадий Семенович Патрин, профессор, зав. КОФ (КГУ), Владимир Кондратьевич Чернов, профессор, зав. КОФ (КГТУ)

Новосибирск – Андрей Васильевич Аржанников, профессор, декан ФФ (НГУ), Генрий Викторович Меледин, профессор КОФ (НГУ), Владислав Георгиевич Дубровский, профессор, зав. КТЭФ (НГТУ)

Омск – Климентий Николаевич Югай, профессор, зав. КОФ (ОГУ)

Томск – Юрий Юрьевич Крючков, профессор КОФ (ТПУ), Юрий Павлович Михайличенко, доцент КОиЭФ (ТГУ), Иван Петрович Чернов, профессор, зав. КОФ (ТПУ), Иван Варфоломеевич Ивонин, профессор, зам. УМО (ТГУ)

Тюмень – Валерий Евгеньевич Борисенко, профессор, зав. КХФ (Тюм. ГУ)

Якутск – Иннокентий Иннокентьевич Суздалов, профессор (ЯГУ)

Материал поступил в редколлегию 13.04.2007

Журнал «Вестник НГУ», серия «Физика», публикует обзорные, оригинальные и дискуссионные статьи, посвященные научным исследованиям и методике преподавания физики в различных разделах науки, соответствующих направлениям подготовки на кафедрах физического факультета НГУ. Журнал издается на русском языке.

1. Очередность публикации статей определяется их готовностью к печати. Статьи, оформленные без соблюдения правил, к рассмотрению не принимаются.

Вне очереди печатаются краткие сообщения (не более четырех журнальных страниц), требующие срочной публикации и содержащие принципиально новые результаты научных исследований, проводимых в рамках тематики журнала.

Рекламные материалы публикуются при наличии гарантии оплаты, устанавливаемой по соглашению сторон.

2. В журнале печатаются результаты, ранее не опубликованные и не предназначенные к одновременной публикации в других изданиях. Публикация не должна нарушить авторского права других лиц или организаций.

Направляя свою рукопись в редакцию, авторы автоматически передают учредителям и редколлегии права на издание данной статьи на русском языке и на ее распространение в России и за рубежом. При этом за авторами сохраняются все права как собственников данной рукописи. В частности, согласно международным соглашениям о передаче авторских прав за авторами остается право копировать опубликованную статью или ее часть для их собственного использования и распространения внутри учреждений, сотрудниками которых они являются. Копии, сделанные с соблюдением этих условий, должны сохранять знак авторского права, который появился в оригинальной опубликованной работе. Кроме того, авторы имеют право повторно использовать весь этот материал целиком или частично в компиляциях своих собственных работ или в учебниках, авторами которых они являются. В этих случаях достаточно включить полную ссылку на первоначально опубликованную статью.

3. К статье прилагаются письмо от учреждения, в котором выполнена работа, и экспертное заключение о возможности ее опубликования в открытой печати. Если коллектив

авторов включает сотрудников различных учреждений, необходимо представить направления от всех учреждений.

Сообщения, основанные на работах, выполненных в учреждении (учреждениях), должны содержать точное название и адрес учреждения (учреждений), публикуемые в статье.

Статья обязательно должна быть подписана автором, а при наличии нескольких авторов – всеми соавторами. На отдельном листе указываются следующие сведения об авторах: фамилия, имя, отчество, ученые степень и звание, место работы, служебный и домашний адреса и телефоны, адрес электронной почты (для оперативной связи).

4. После подготовки статьи к печати редакция выставляет электронную версию статьи на сайте физического факультета НГУ (<http://www.phys.nsu.ru>) и извещает об этом автора с просьбой срочно сообщить в редакцию электронной почтой о замеченных опечатках для внесения исправлений в печатный текст.

5. Авторам предлагается посылать свои сообщения в наиболее сжатой форме, совместимой с ясностью изложения, в совершенно обработанном и окончательном виде, предпочтительно без формул и выкладок промежуточного характера и громоздких математических выражений. Не следует повторять в подписях к рисункам пояснений, уже содержащихся в тексте статьи, а также представлять одни и те же результаты и в виде таблиц, и в виде графиков. Рукопись статьи, объем которой должен быть логически оправданным, печатается на принтере на одной стороне стандартного (формат А4) листа белой бумаги. Рекомендуется не превышать объем присылаемых материалов: для обзорных статей – 30 страниц, оригинальных материалов – 15, кратких сообщений – 6. Все материалы рукописи статьи представляются в редакцию в двух экземплярах. К рукописи обязательно прилагается электронная версия статьи (как правило, в форматах MS WORD – *.doc или *.rtf) на дискете, лазерном диске, или пересылается в редакцию электронной почтой. При этом тексты рукописи в бумажной и электронной версиях должны быть идентичными. Допускается предоставление электронных копий рукописей в формате LATEX (соответствующий образец (template) вскоре будет помещен на сайте журнала). В этом случае рукопись бу-

дет преобразована редакцией в формат MS WORD, что может привести к увеличению времени обработки рукописи. Сокращений слов, кроме стандартных, применять нельзя. Все страницы рукописи должны быть пронумерованы. При отправке файлов по электронной почте просим придерживаться следующих правил:

- указывать в поле subject (тема) название, номер журнала и фамилию автора;
- использовать attach (присоединение);
- в случае больших объемов информации возможно использование общеизвестных архиваторов (ARJ, ZIP, RAR);
- в состав электронной версии статьи должны входить: файл, содержащий текст статьи, и файл(ы), содержащий(е) иллюстрации.

Автор вставляет рисунки и таблицы в текст статьи так, как считает нужным. Кроме того, к экземплярам бумажного варианта статьи прилагаются таблицы, рисунки и подписи к ним на отдельных страницах. Электронная версия состоит из файла с текстом статьи и отдельных файлов с рисунками.

6. В начале статьи должны быть указаны индекс УДК, инициалы и фамилии авторов, название учреждений, в которых выполнена работа, и их почтовый адрес, название статьи, аннотация, содержащая основные результаты и выводы работы.

7. Параметры страницы: формат – А4; ориентация – книжная; поля (см): внутри – 2,8; снаружи – 2,7; сверху – 2,5; снизу – 2,3; от края до нижнего колонтитула – 1,3.

8. Основной текст: стиль – «Обычный»: гарнитура (шрифт) Times New Roman (Cyr), кегль (размер) 12 пунктов, абзацный отступ 0,5 см, через 1,5 интервала, выравнивание – по ширине.

В тексте статьи следует избегать аббревиатур, даже таких общепринятых, как ЭДС, ВТСП и т. п. Использование аббревиатур и простых химических формул в заголовках статей совершенно недопустимо. Следует писать: высокотемпературная сверхпроводимость, кремний, арсенид галлия и т. п., давая при необходимости соответствующую химическую формулу в тексте. Исключение могут составлять формулы сложных химических соединений. Каждое первое употребление аббревиатуры в тексте должно быть четко пояснено.

Не следует:

- производить табуляцию;
- разделять абзацы пустой строкой;

– использовать макросы, сохранять текст в виде шаблона и с установкой «только для чтения»;

– расставлять принудительные переносы.

9. Таблицы должны быть напечатаны на отдельных страницах и иметь заголовки. В таблицах обязательно указываются единицы измерения величин.

10. Рисунки, число которых должно быть логически оправданным, четко выполняются на качественном принтере. К бумажному варианту статьи должны прилагаться рисунки на отдельных листах. На обороте каждого рисунка указываются его порядковый номер, фамилии авторов и название статьи. Подписи к рисункам оформляются также на отдельной странице. Следует использовать минимальное количество рисунков с ограниченным количеством деталей. Размер рисунка не должен быть больше обычной страницы (А4).

Фотоиллюстрации (после сканирования или с цифрового фотоаппарата) представляются в формате TIFF с разрешением не менее 300 dpi.

Векторные изображения (схемы, диаграммы, рисунки) создаются, как правило, в формате CorelDraw версий 6÷12 (*.CDR) или Adobe Illustrator версий 7÷8 (*.AI) (текст не переводить в кривые), размер изображения по ширине до 8 см (если изображение получается мелким и неудобочитаемым – ширина 15,5 см, изображение поместить на всю ширину страницы). Толщина линий не должна быть менее 0,2 мм.

Растровые (полутоновые) изображения – форматы TIFF или GIF для черно-белых и серых (фото) изображений, JPEG для полноцветных изображений. Разрешение – не менее 300 dpi. Если на изображениях имеется текст или резкие границы между цветами, предпочтительнее использовать формат TIFF. При подготовке рисунка в Photoshop просим Вас **оставить текст, накладываемый на изображение, в отдельном слое.**

Просим Вас **не изменять исходный электронный формат** создаваемого Вами графического объекта.

Файлы изображений при компоновке статьи должны находиться в том же каталоге, что и основной документ и иметь имена, соответствующие номерам рисунков в статье (например, 09.tif или 22a.jpg).

11. Подписи к рисункам в электронной версии статьи выполняются под рисунками, фор-

матирование по центру, отступ до и после абзаца – 3 пункта, точка в конце не ставится.

Если имеется несколько рисунков, объединенных одной подписью, они обозначаются русскими буквами а, б, в и т. д.

Просим Вас не включать подписную подпись в поле графического объекта.

12. Формулы набираются в редакторе формул Microsoft Equation Math Type в подбор к тексту или отдельной строкой по центру, 11 кеглем. Латинские символы набираются курсивом, греческие – прямым шрифтом.

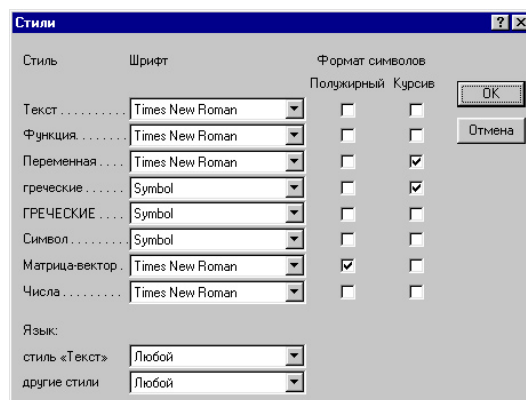
Нумерация формул сквозная, в круглых скобках, прижатых к правому краю. Нумеровать следует только те формулы, на которые есть ссылки в тексте.

13. Библиографические ссылки. В тексте в квадратных скобках арабскими цифрами указывается порядковый номер научного труда в библиографическом списке, например: [2; 3], [4–6] и т. д. В конце статьи помещается список литературы в порядке упоминания в статье. Ссылки на российские издания приводятся на русском языке вне зависимости от наличия их перевода на иностранный язык. Библиографическое описание публикации включает: фамилию и инициалы автора, полное название работы, а также издания, в котором опубликована (для статей), город, название издательства или издающей организации, год издания, том (для многотомных изданий), номер, выпуск (для периодических изданий), объем публикации (количество страниц – для монографии, первая и последняя страницы – для статьи).

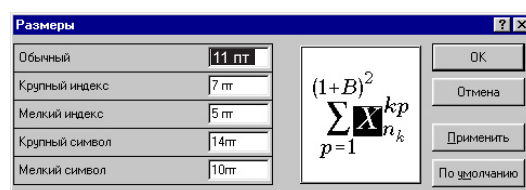
Описание статей, опубликованных в периодической печати (журналы, сборники, бюллетени и др.) оформляется следующим образом (для русского и английского текста).

Принятые сокращения городов: Москва – М.; Санкт-Петербург – СПб.; Петербург (до 1914 г.) – Пб.; Ленинград – Л.; Ростов-на-Дону – Ростов н/Д.; Нижний Новгород – Н. Новгород. Все остальные названия городов на территории бывшего Советского Союза пишутся полностью. Издательские фирмы, имеющие дочерние предприятия в других городах, при описании отделяются друг от друга точкой с запятой. Например: М.; Л. или Самара; Саратов и т. д. При написании издательств кавычки не употребляются, сокращаются названия бывших издательств, современные пишутся полностью. Перед названием отделения или филиала (после названия издательства) –

Example Equation



а



б

Рис. 1. Настройки редактора формул

точка. Например: Л.: Просвещение. Ленингр. отд-ние, 1991. При ссылке на книгу, монографию, справочник приводится общее количество страниц; при ссылке на статьи, разделы изданий – интервал номеров страниц.

14. Примеры библиографических описаний:

Одного, двух или трех авторов

Захарьевский А. Н. Интерферометры. М.: ГИОП, 1952. 296 с.

Павельев А. В. Селекция мод лазерного излучения // Методы компьютерной оптики / Под ред. В. А. Сойфера. М.: Физматлит, 2000. Гл. 6.

Raymond N. Smart Zone Plate Interferometer // Applied Optics. 1974. Vol. 13. No. 5. P. 1093–1099.

Брагинский А. В., Степанов А. И. Статистическая физика макромолекул // Тр. ФТИАН. Проблемы микроэлектронной технологии. М.: Наука, 1994. Т. 8. С. 333–342.

Коробейщиков Н. Г., Зарвин А. Е., Мадирбаев В. Ж. Газодинамика импульсных сверхзвуковых недорасширенных струй: пространственно-временные характеристики // ЖТФ. 2004. Т. 74, вып. 8. С. 21–29.

Четырех и более авторов

Korobeishchikov N. G., Zarvin A. E., Madirbaev V. Zh. et al. Condensation of argon, monosi-

lane and their mixtures in a pulse free jet // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2005. Vol. 25. No. 4. P. 319–349.

15. В конце статьи авторы могут поместить список использованных обозначений и сокращений.

16. Возвращение рукописи на доработку не означает, что статья уже принята к печати. Доработанный вариант необходимо прислать в редакцию вместе с ее начальной версией,

рецензией и ответом на замечания рецензента не позднее двух месяцев со дня его отсылки. В противном случае первоначальная дата поступления статьи при публикации не указывается.

17. Решение редакционной коллегии о принятии статьи к печати или ее отклонении сообщается авторам.

18. После выхода журнала авторам бесплатно высылаются пять оттисков их статьи.

Адрес редакции:

Физический факультет НГУ (к. 420 главного корпуса), редакция журнала «Вестник НГУ». Серия: Физика, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия.

Электронный адрес: physics@vestnik.nsu.ru и zarvin@phys.nsu.ru