

Volume 1 • Number 4 • 2014

ISSN 2312-4334

East European Journal of Physics



V.N. Karazin Kharkiv National University Publishing

ISSN 2312-4334

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE

East European Journal of Physics

Volume 1 · Number 4

2014

East European Journal of Physics

EEJP is an international peer-reviewed journal devoted to experimental and theoretical research on the nuclear physics, cosmic rays and particles, high-energy physics, solid state physics, plasma physics, physics of charged particle beams, plasma electronics, radiation materials science, physics of thin films, condensed matter physics, functional materials and coatings, medical physics and physical technologies in an interdisciplinary context.

Published quarterly in hard copy and online by Karazin Kharkiv National University Publishing.

ISSN 2312-4334 (Print), ISSN 2312-4539 (Online)

The editorial policy is to maintain the quality of published papers at the highest level by strict peer review.

Approved for publication by the Academic Council of the Karazin Kharkiv National University (October 31, 2014, protocol No.10)

Editor-in-Chief

Azarenkov N.A., Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

Deputy editor

Girka I.O., Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

Executive Secretary

Girnyk S.A., Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

Editorial Board

Adamenko I.N., Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Akulov V.P., City University of New York, USA

Antonov A.N., Institute of Nuclear Research and Nuclear Energy, Sofia, Bulgaria

Barannik E.A., Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Beresnev V.M., Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Berezhnoy Yu.A., Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Bizyukov A.A., Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Bragina L.L. STU Kharkiv Polytechnical Institute, Ukraine

Broda B., University of Lodz, Poland

Budagov Yu.A., Joint Institute of Nuclear Research, Dubna, Russia

Dobvnya A.M., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Dragovich B.G., University of Belgrade, Serbia

Duplij S.A., Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Garkusha I.E., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Gofman Yu., Jerusalem College of Technology, Israel

Grekov D.L., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Karnaukhov I.M., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Khodusov V.D., Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Kondratenko A.N., Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Korchin A.Yu., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Krivoruchenko M.I., Institute for Theoretical and Experimental Physics, Moscow, Russia

Lavrinenko S.D., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Lazurik V.T., Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Mel'nik V.N., Institute of Radio Astronomy, Kharkiv, Ukraine

Merenkov N.P., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Neklyudov I.M., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Noterdaeme J.-M., Max Planck Institute for Plasma Physics, Garching, Germany

Nurmagambetov A.Yu., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Onyschenko I.M., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Ostrikov K.N., Plasma Nanoscience Centre Australia, Clayton, Australia

Peletminsky S.V., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Pilipenko N.N., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Radinschi I., Gheorghe Asachi Technical University, Iasi, Romania

Slyusarenko Yu.V., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Smolyakov A.I., University of Saskatchewan, Saskatoon, Canada

Shul'ga N.F., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Tkachenko V.I., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Voyevodin V.M., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Yegorov O.M., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Editorial office

Department of Physics and Technologies

Karazin Kharkiv National University

Kurchatov av., 31, office 402, Kharkiv, 61108

Ukraine

Tel: +38-057-335-18-33

E-mail: eejp@univer.kharkov.ua

Web-pages: <http://eejp.univer.kharkov.ua>, <http://periodicals.karazin.ua/eejp> (Open Journal System)

Certificate of State registration No.20644-10464P, 21.02.2014

East European Journal of Physics

Volume 1

Number 4

2014

REVIEWS

- Protecting coatings on uranium** 4
I.I. Aksenov, V.A. Belous

ORIGINAL PAPERS

- Emission of composite particles in a constant electric field** 26
S.V. Slipushenko, A.V. Tur, V.V. Yanovsky, Yu.N. Maslovsky
- Critical temperature of the superfluid transition in fermi-system at an arbitrary pair potential** 31
Yu.M. Poluektov, A.A. Soroka
- Effects of high hydrostatic pressure on different types of conductivity of YBaCuO single crystals with a given topology of planar defects** 42
K.V. Tiutierieva, K.A. Kotvitskaya, A.N. Sokolov, N.R. Vovk, R.V. Vovk
- Formation of elementary convective cell in horizontal layer of viscous incompressible fluid** 49
L.S. Bozbej, B.V. Borts, A.O. Kostikov, V.I. Tkachenko
- Intrinsic stresses in coatings deposited at plasma immersion ion implantation** 57
A.I. Kalinichenko, S.A. Kozionov, S.S. Perepelkin, V.E. Strel'nitskij
- Cross-section of 90.6 keV γ -ray generation for the $^{48}\text{Ti}(p,\gamma)^{49}\text{V}$ reaction over the proton energy range 0.95-2.8 MeV** 64
V.N. Bondarenko, A.V. Goncharov, V.I. Sukhostavets, S.N. Utenkov
- Of the possibility of separation of elements in multicomponent mixture under heating** 69
V.B. Yuferov, V.V. Katrechko, S.V. Shariy, E.V. Mufel, V.O. Ilichova, A.S. Svichkar, K.I. Zhivankov, T.I. Tkachova, S.N. Khizhnyak
- Transition radiation in anomalous skin effect conditions with the mixed electron reflection from the boundary** 77
V.I. Miroschnichenko, V.M. Ostroushko
- Transformation ratio at plasma wakefield excitation by long electron bunch with shaping of its charge according cosine** 84
V.I. Maslov, I.N. Onishchenko, I.P. Yarovaya
- Use of physical kinetics for studying oscillations parameters production line** 88
V.D. Khodusov, O.M. Pignasty
- Small angle x-Ray scattering study of insulin fibrils** 96
M.V. Romanova, I.L. Maliyov, M.S. Girysh, E.A. Vus, D.I. Svergun, Al. Kikhney, C. Jeffries
- Interaction of europium chelates with lipid monolayers** 100
V. Trusova, A. Yudinsev, O. Kutsenko, O. Pakhomova, R. Volinsky, G. Gorbenko, T. Deligeorgiev, P. Kinnunen

PERSONALITIES

- Georgij Anatol'evich Miljutin. On the 100th anniversary of his birth** 106

PACS: 52.50.Dg, 52.77.Dq

PROTECTING COATINGS ON URANIUM**I.I. Aksenov, V.A. Belous***National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Tekhnology**Academicheskaya St., 1, Kharkov, 61108, Ukraine**e mail: iaksenov.nsckipt@gmail.com*

Received October 17, 2014

The short state-of-the-art review of the published works, concerning problems of the surface protection of uranium and its alloys from corrosion, mainly, from atmospheric and hydride corrosion is given. Are considered physics and techniques of deposition of antirust coatings by condensation from metals and their alloys plasma, generated by the cathode spot of an arc in vacuum and in tenuous atmosphere of inert and chemically active gases. The analysis of protective properties of coatings of a various composition is carried out. The most effective anticorrosive types of coatings and methods of their formation are revealed.

KEYWORDS: uranium, surface protection, antirust coatings, arc in vacuum, plasma

ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ НА УРАНИ**І.І. Аксьонов, М.А. Білоус***Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут"**вул. Академічна, 1, Харків, 61108, Україна*

Наведений короткий аналітичний огляд робіт, що торкаються проблеми поверхневого захисту урану та його сплавів від корозії, головним чином від атмосферної ш гідридної корозії. Розглянуто фізику й техніку осадження антикорозійних покриттів шляхом конденсації з плазми металів та їх сплавів, яка генерується катодною плямою електричної дуги у вакуумі та в атмосфері розріджених інертних і хімічно активних газів. Наведено аналіз захисних властивостей покриттів різного складу. Знайдено найбільш ефективні антикорозійні види покриттів та методи їх формування.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: уран, поверхневий захист, антикорозійні покриття, вакуумна дуга, плазма

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА УРАНЕ**И.И. Аксёнов, В.А. Белоус***Национальный Научный Центр "Харьковский физико-технический институт"**ул. Академическая, 1, Харьков 61108, Украина*

Приведен краткий аналитический обзор работ, касающихся проблемы поверхностной защиты урана и его сплавов от коррозии, главным образом, от атмосферной и гидридной. Рассмотрены физика и техника осаждения антикоррозионных покрытий путём конденсации из плазмы металлов и их сплавов, генерируемой катодным пятном дуги в вакууме и в разреженной атмосфере инертных и химически активных газов. Проведен анализ защитных свойств покрытий различного состава. Определены наиболее эффективные антикоррозионные виды покрытий и методы их формирования.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: уран, поверхностная защита, антикоррозионные покрытия, вакуумная дуга, плазма

Изучение возможности повышения коррозионной стойкости урана, его сплавов или соединений путем нанесения на них защитных покрытий представляет интерес с точки зрения использования ядерного топлива с максимально возможной для тепловыделяющей сборки (ТВС) теплоотдачей при соблюдении всех требований по устойчивости тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) к коррозии в теплоносителе [1]. С одной стороны, разработчики ТВЭЛов пытаются уменьшать толщину стенок твэльных трубок до минимально возможных значений. В предельном случае такой подход может быть реализован нанесением защитного покрытия непосредственно на модельные топливные элементы и определением минимальной толщины защитного слоя, обеспечивающего надежную защиту элементов. Естественно, что защитные свойства слоев (покрытий) в значительной степени зависят от состава последних, условий их нанесения, структурных факторов и последующих обработок [2]. С другой стороны, уран является одним из немногих металлов, обладающих сильным сродством к кислороду и, следовательно, интенсивно корродирующих даже в нормальных атмосферных условиях. Поэтому использование урана в качестве «защищаемого» материала существенно упрощает исследования разрабатываемых покрытий и сокращает объем испытаний их защитных свойств. Полученные результаты позволяют на их базе создавать процессы для обеспечения эффективной защиты не только урана, но и других конструкционных материалов.

Решение проблемы надежности, долговечности и качества деталей и узлов новой техники, особенно при их работе в сложных условиях эксплуатации (в водно-паровых смесях, при термоциклических нагрузках, при наличии в рабочей атмосфере атомарного или ионизованного водорода) в значительной мере зависит от коррозионной стойкости каждой из применяемых деталей. Над решением проблемы антикоррозионной защиты металлических узлов машин работают многие научные коллективы и затрачиваются огромные средства. Особенно остро эта проблема стоит в химической промышленности, на воздушном и наземном транспорте, в микроэлектронике, а также в ядерной энергетике, где широко применяется уран и его соединения,

использование которых в качестве ядерного топлива без защиты от разрушающего воздействия окружающей среды практически невозможно.

В мировой практике защиты конструкционных материалов наибольшее распространение получили защитные покрытия. Использование покрытий для защиты ядерных материалов, особенно в случае осаждения конденсатов на финишных операциях производства деталей, предъявляет очень жесткие требования к покрытиям, методам их осаждения и к оборудованию для реализации технологических процессов осаждения.

Требования к покрытию: надежная адгезия к основе, отсутствие сквозных пор, близость коэффициента температурного расширения (КТР) покрытия и основы, приемлемая микрокристаллическая структура, устойчивость материала покрытия к механическим воздействиям, коррозионная стойкость материала покрытия в том числе в паре с защищаемым топливом в условиях эксплуатации, низкая водородопроницаемость, стабильность свойств во времени и способность противостоять высоким температурам.

Требования к оборудованию и процессу: надежность в эксплуатации, простота обслуживания, приемлемая производительность, отсутствие вредных факторов при работе, экологическая чистота.

В топливных элементах уран подвергается воздействию высоких температур (400–700 °С) и при появлении дефектов в оболочке твэла может взаимодействовать с теплоносителем, что недопустимо.

Несмотря на большой объем проведенных исследований для повышения коррозионной стойкости урана, к настоящему времени нет комплексных обобщающих работ, посвященных путям, процессам и устройствам, позволяющим реально решить рассматриваемую проблему. Цель настоящей статьи – путём анализа имеющихся публикаций систематизировать накопившиеся данные и, в сочетании с большим объёмом результатов экспериментальных исследований Харьковского физико-технического института, по возможности, восполнить указанный пробел.

ПОВЕРХНОСТНАЯ АНТИКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА

Однокомпонентные покрытия

В практике защиты металлов от коррозии используют различные методы [3]: например, снижение агрессивности среды, регулирование величины электродного потенциала защищаемого металлического материала, увеличение химической стойкости самого рассматриваемого материала основы (всего его объема или только поверхности) или же предотвращение прямого контакта с агрессивной средой нанесением покрытий на поверхность металла.

Применение метода покрытий начинается с подбора наиболее подходящего материала покрытия. Ниже рассмотрены свойства некоторых материалов, широко применяемых для защитных покрытий и сильно различающихся коррозионной стойкостью.

Медь устойчива к воздействию морской воды, горячей и холодной пресной воды, деаэрированных растворов неокисляющих кислот и атмосферы. Некоторые легирующие добавки улучшают ее коррозионную стойкость, а также механические и некоторые физические характеристики (алюминиевая латунь, купроникель, алюминиевая бронза).

Алюминий обладает хорошей коррозионной стойкостью в атмосферных условиях и во многих других агрессивных средах, включая уксусную и азотную кислоты, атмосферу паров серы и сернистой кислоты. Алюминий легируют небольшими количествами других металлов, главным образом, для улучшения механических и некоторых других свойств. Например, сплавы Al-Mg и Al-Mn обладают достаточно высокой коррозионной стойкостью, уступающей, однако, стойкости сплавов Al-Mn-Si и Al-Si. Наименее стойкими являются сплавы, содержащие Cu [3].

Никель устойчив к воздействию горячих и холодных щелочей, разбавленных неокисляющих органических и неорганических кислот, а также к воздействию атмосферы. Легирование медью улучшает его стойкость в восстановительных средах, а также к питтинговой коррозии в морской воде. При легировании хромом возрастает сопротивление к воздействию окислительных сред, а при легировании молибденом — к воздействию восстановительных сред, одновременно хромом и молибденом — улучшается стойкость и в восстановительных, и в окислительных средах. Однако никель неустойчив в атмосфере диоксида серы. Никель (как медь и титан) устойчив в атмосфере чистого водяного пара при температуре выше температуры кипения воды.

Титан – один из металлов, наиболее склонных к пассивации [4]. В этом отношении он уступает только танталу и ниобию. Коррозионная стойкость титана очень высока и может быть объяснена присутствием пассивирующей пленки гидратированного диоксида титана. Практически титан и его сплавы устойчивы во всех природных условиях – атмосфере, почве, пресной и морской воде, обладают высокой химической стойкостью во многих агрессивных химических средах. Пассивирующая пленка на титане устойчива к коррозии, в результате чего металл не поддается питтинговой коррозии в естественных средах. Характерная особенность пассивности титана выражается в относительно малой чувствительности пассивирующего слоя к активным ионам хлора. В отличие от молибдена и хрома титан не склонен к перепассивации, т. е. к потере пассивности и коррозионной стойкости в кислых растворах сильных окислителей или при сильной анодной поляризации. Хотя титан и является одним из наиболее легко пассивирующихся металлов, применением подходящего легирования в ряде случаев удастся еще более улучшить его пассивируемость или изменить в желаемую

сторону характер его пассивируемости. Так, улучшать пассивационные и коррозионные свойства титана можно с помощью легирующих присадок (прежде всего Ta, Nb, а также Mo, Zr, Hf, V, W, Cr, Al, Si).

Цирконий (чистый) обладает гораздо большей устойчивостью в растворах сильных кислот, чем титан, но только в отсутствие окислителей или анодной поляризации, смещающих потенциал в положительном направлении. При таком смещении потенциала пассивная пленка на цирконии в разбавленных растворах кислот склонна к местным разрушениям (питтингообразованию), а в концентрированных – к сильной общей коррозии.

Следует остановиться на весьма опасной форме коррозии – питтинговой коррозии, которой в определенных условиях подвергаются многие чистые металлы, например, железо, никель, алюминий, магний, цирконий, медь, олово, цинк. Возникновение питтингов – характерный вид коррозии для пассивирующихся металлов. Как правило, этот вид локальной коррозии наблюдается только в присутствии в агрессивной среде определенных анионов, из которых наиболее опасные – Cl^- , Br^- , I^- . В результате местного активирования поверхности коррозия развивается в отдельных центрах в виде глубоких поражений.

Многокомпонентные покрытия

Для повышения стойкости металлических материалов в условиях воздействия агрессивной среды (атмосферы) применяют покрытия на основе химических соединений ряда металлов. Однако сведения о свойствах таких покрытий в условиях коррозионного воздействия немногочисленны и фрагментарны. Известны примеры, указывающие на увеличение (по сравнению с покрытиями из металлов) коррозионной стойкости химических соединений, например, карбидов и нитридов хрома, титана. Подобное увеличение коррозионной стойкости отмечается в электрохимических исследованиях только на лабораторных образцах из компактных материалов.

Перспективными материалами покрытий для защиты от атмосферной коррозии являются оксид алюминия, карбид и нитрид титана, а также карбиды и нитриды хрома.

Известны и другие варианты материалов для покрытий. Например, покрытия из сплавов, которые достаточно широко применяются, многокомпонентные покрытия, покрытия типа MeO, MeN, MeC и другие. Достаточно подробно информация и свойствах таких покрытий изложена в литературе. Однако любое усложнение состава покрытий может приводить к существенному усложнению технологий их осаждения. В этой связи в данной статье речь пойдет о металлических защитных покрытиях как о наиболее доступных, дешевых, легко воспроизводимых в массовом производстве.

Покрытия для защиты от гидридной коррозии

Известно вредное влияние водорода на свойства материалов, обусловленное явлением водородной хрупкости или гидридной коррозии. При этом водород, проникающий в глубь металла, может образовывать твердый раствор (для Ni, Ta, Al) [5–7], вступать в химическую реакцию с примесями, существующими в металле (для Cu, Al [7,8,10]) или образовывать гидридную фазу с самим металлом (для Ti, Zr, V, U [5–8]). Независимо от конкретного механизма взаимодействия водорода с металлом результатом является резкое ухудшение механических свойств металла [7] или, как для ванадия [8], образование коррозионных язв и разрушение поверхности металла. Этим вопросам посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ. В зависимости от конкретного механизма взаимодействия водорода с металлом существуют различные методы борьбы с водородной хрупкостью и гидридной коррозией. К таким методам, в первую очередь, относятся введение в металл легирующих добавок [9], повышение чистоты металлов или нанесение на поверхность металла защитных покрытий [7, 10–12]. Последний метод является наиболее перспективным по ряду факторов, а в случае гидридообразующих металлов, по сути, единственно возможным методом защиты. С целью защиты от гидридной коррозии и водородного охрупчивания чаще всего применяются Al, Mg, Mo, Pb, Cr, W, Cu и композиционные покрытия с добавками оксида алюминия. Необходимо подчеркнуть, что такие покрытия также обладают наиболее высокой стойкостью и к атмосферной коррозии. При необходимости создания комбинированной защиты (от атмосферной и гидридной коррозии) целесообразно отдавать предпочтение именно такому виду покрытий.

С учетом изложенного можно сделать следующие выводы.

- Перспективными для решения проблемы антикоррозионной защиты урановых изделий в условиях их эксплуатации могут быть покрытия из Al, Zr, Mo, Nb, Ti, Cr, Cd, Ni, Cu.

- Выбор конкретного материала покрытия определяется, в первую очередь, условиями работы защищаемого изделия. Разработчики и конструкторы изделий все чаще отдают предпочтение защитным системам типа металл-неметалл, обладающим не только высокими антикоррозионными свойствами, но и удовлетворяющим требованиям по механическим и прочностным характеристикам. Среди них необходимо выделить системы типа оксида алюминия, карбидов хрома и титана.

- Метод нанесения на поверхность металла защитных покрытий является наиболее перспективным по ряду факторов, а в случае гидридообразующих металлов – единственно возможным методом защиты.

Имеющиеся в литературе сведения о применяемых и разрабатываемых перспективных покрытиях для

защиты конструкционных материалов не позволяют прийти к однозначному выводу об их пригодности для защиты ядерных материалов, используемых в атомной энергетике. Поэтому имеющаяся информация может быть использована для ориентировочного выбора материалов покрытий и методов их получения, а также направления исследований.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Успешное решение проблемы антикоррозионной защиты ядерных материалов с помощью покрытий в значительной степени зависит не только от правильного выбора материалов покрытий, но и от выбора наиболее подходящего метода их осаждения. Среди многочисленных методов наибольшее распространение получили гальванические методы, метод диффузионного термического насыщения и быстро развивающиеся в последние десятилетия вакуумные методы.

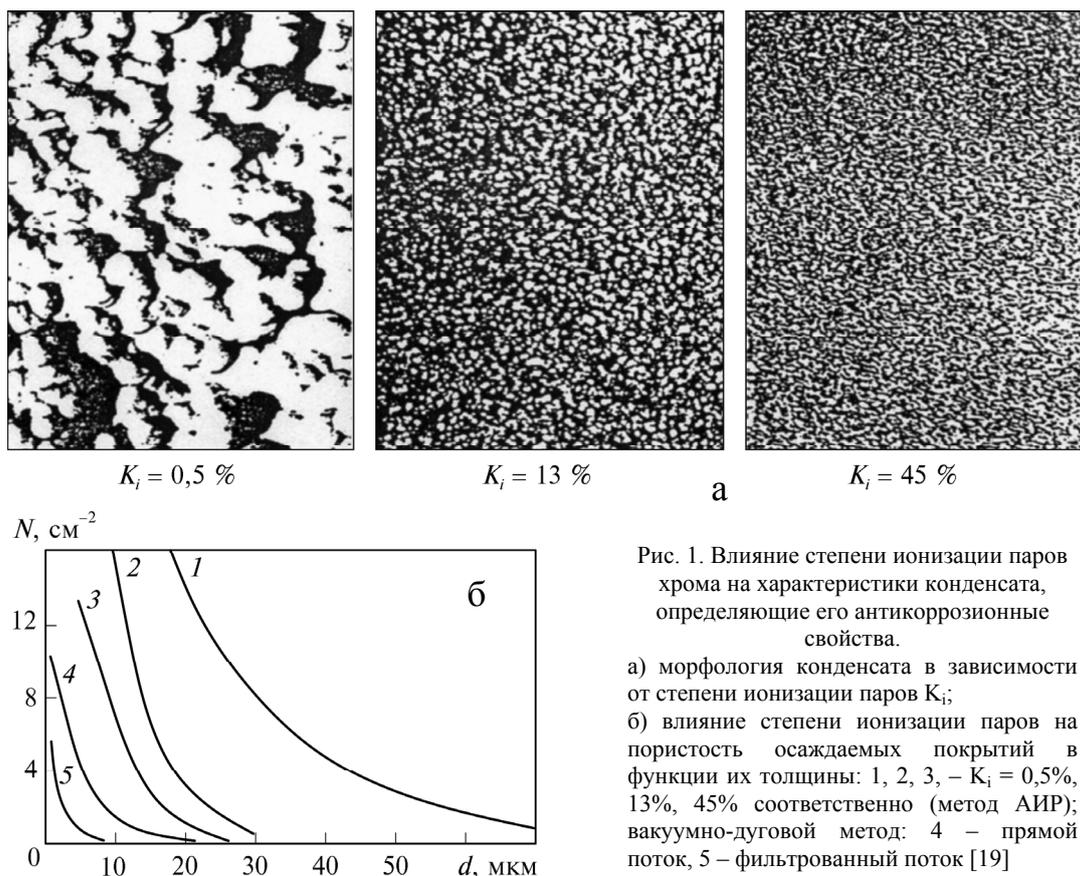


Рис. 1. Влияние степени ионизации паров хрома на характеристики конденсата, определяющие его антикоррозионные свойства.

а) морфология конденсата в зависимости от степени ионизации паров K_i ;
б) влияние степени ионизации паров на пористость осаждаемых покрытий в функции их толщины: 1, 2, 3, – $K_i = 0,5\%$, 13%, 45% соответственно (метод АИР); вакуумно-дуговой метод: 4 – прямой поток, 5 – фильтрованный поток [19]

Способы и устройства типа «ion plating» наиболее интенсивно развиваются за рубежом. Термин «ion plating» введен Мэттоксом. Ему же принадлежит первый патент в этой области. Устройства «ion plating» основаны на различных видах автономного генерирования пара с последующей его ионизацией в электрических разрядах или электронной бомбардировкой [13,14]. К этому же типу устройств относятся устройства ионно-кластерного осаждения пленок. Парообразование в устройствах «ion plating» может осуществляться резистивным нагревом, нагревом ВЧ током или электронным лучом. Возможны и другие способы парообразования. Скорость парообразования в устройствах сильно зависит от испаряемого материала. Наибольшая скорость осаждения имеет место в устройствах с парообразованием электронным лучом (может достигать 5 мкм/мин). Энергия ионов и степень ионизации пара изменяются в широких пределах – от 0,1 до 30% [15]. Способы и устройства с плазменным генерированием ионизированных паров металлов основаны главным образом на вакуумной дуге катодного типа. Такие генераторы плазмы позволяют получать высокую скорость осаждения пленок (до 0,5 мкм/мин и более) при высокой степени ионизации пара (для некоторых тугоплавких металлов – почти до 100%). Вакуумно-дуговые генераторы эрозионной газо-металлической плазмы, способы формирования плазменных потоков и управления ими рассмотрены в монографиях [16, 17].

С целью обеспечения корректного выбора метода осаждения была проведена экспериментальная проверка влияния степени ионизации паров хрома на морфологию и защитные свойства получаемых покрытий [18, 19]. Покрытия получали методом атомно-ионного распыления (АИР), сущность которого заключается в испарении материала электронным лучом с последующей ионизацией паров в несамостоятельном дуговом разряде. Исследовали влияние степени ионизации (K_i) пара на морфологию и пористость (N) покрытий. Под степенью

ионизации пара понимали отношение числа ионов, попавших на подложку, к общему числу частиц, формирующих покрытие. Рис. 1 иллюстрирует влияние степени ионизации на морфологию и пористость покрытий хрома. Как следует из рисунка, при низкой степени ионизации (~0,5%), характерной для традиционного электронно-лучевого испарения, на поверхности наблюдаются глобулы, присущие зоне I диаграммы Мовчана–Демчишина [20]. Полученные в таких условиях покрытия становятся беспористыми при толщинах свыше ~80 мкм. С увеличением степени ионизации, при прочих равных условиях, характер морфологии поверхности существенно изменяется. Наблюдается измельчение поперечных размеров куполов, затем – их исчезновение. Критические (минимальные) толщины беспористых покрытий уменьшаются с ростом степени ионизации. Эксперименты показали, что пористость покрытий, осаждаемых вакуумно-дуговым методом, обусловлена также состоянием подложки [18]. Увеличение её шероховатости от $R_a = 0,09$ мкм до $R_a = 2,8$ мкм приводит к увеличению критической толщины покрытий от 8 до 16 мкм соответственно.

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА УРАНЕ И ЕГО СПЛАВАХ

На основе анализа материалов, приведенных в предыдущих параграфах, сформулированы основные требования, предъявляемые к защитным покрытиям. Их обоснование подробно рассмотрено в работе [23]. Эти требования следующие:

- высокие адгезионные качества;
- физико-химическая совместимость с ураном и его сплавами;
- удовлетворительная пластичность;
- поверхностная твердость, позволяющая противостоять дефектообразованию в покрытиях при взаимодействии с сопряженными деталями;
- малая сквозная пористость;
- устойчивость к воздействию внешней среды;
- стабильность свойств в течение периода эксплуатации.

Наиболее часто для защиты конструкционных материалов используются хром, никель, медь, титан, молибден, ниобий, цирконий, алюминий, их сплавы или соединения. Реализацию процесса нанесения покрытий целесообразно осуществлять ионно-плазменными методами. Предпочтение чаще отдается вакуумно-дуговому методу, позволяющему эффективно осаждавать покрытия из металлов и синтезировать в процессе осаждения соединения типа оксидов, карбидов, нитридов. Однако применение покрытий из хорошо проверенных на практике материалов в случае защиты урана и его сплавов требует дополнительных исследований. Это обусловлено сильной электроотрицательностью урана и большой склонностью к коррозии во влажной атмосфере, а также склонностью к взаимодействию с водородом.

Остановимся более подробно на анализе возможности применения материалов-претендентов для осаждения на уране защитных покрытий: Mo, Zr, Nb, W, Ti, Al, Cu, Cr. Вместо хрома был выбран его сплав ВХ2К, разрабатываемый для защиты тепловыделяющих элементов в условиях взаимодействия с N_2O_4 и выпускаемый в виде, пригодном для изготовления испаряемых катодов.

ОЦЕНКА КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ПАРЫ УРАН–ПОКРЫТИЕ

При оценке перспективы использования любого материала в качестве защитного покрытия необходимо учитывать не только коррозионную стойкость материала в данной среде, но и характер электрохимической коррозии в районе сквозных пор и трещин в покрытии, который зависит от разности электродных потенциалов покрытия и основы, вида их поляризационных кривых. В табл. 1 приведены значения электродных потенциалов исследуемых материалов в водном растворе 0,5N NaCl + 0,5N Na_2SO_4 относительно хлорсеребряного электрода. Если в качестве защищаемого металла используется уран и его сплавы, то, как видно из таблицы, все исследуемые металлы можно условно разделить на три группы.

Таблица 1

Нормальные электродные потенциалы исследуемых материалов

Материал	$\varphi_0, В$	Материал	$\varphi_0, В$
АЛ-2	$-1,01 \pm 0,08$	УС	$-0,61 \pm 0,02$
А-995	$-0,73 \pm 0,03$	Zr	$-0,36 \pm 0,05$
Fe	$-0,73 \pm 0,03$	ВХ2К	$-0,35 \pm 0,1$
АД-1	$-0,68 \pm 0,02$	Ti	$-0,14 \pm 0,14$
Nb	$-0,20 \pm 0,1$	Zr-110	$-0,29 \pm 0,05$
АЛ-4	$-0,64 \pm 0,02$	Cu	$-0,19 \pm 0,02$
		W	$-0,18 \pm 0,02$
Ni	$-0,08 \pm 0,02$	Mo	$-0,15 \pm 0,02$

Первая группа металлов включает в себя цирконий, сплав ВХ2К, сплав Zr-110, титан, ниобий, медь, вольфрам, молибден. Эти материалы в паре с ураном и его сплавами будут поляризоваться катодно, т. е. не будут подвергаться анодному растворению. Вторая группа металлов, включающая в себя сплав АЛ-2, А-995 и

Fe, в паре с ураном и его сплавами будет поляризоваться анодно, т.е. подвергаться анодному растворению. И третья группа металлов, включающая в себя сплавы АД-1 и сплав АЛ-4, занимает промежуточное значение и их электродный потенциал в пределах ошибки близок к электродным потенциалам урана и его сплавов. Поэтому трудно однозначно определить, катодно или анодно будут поляризоваться эти сплавы относительно урана или его сплавов.

В случае электрохимической коррозии в районе сквозной поры или трещины, когда основой является уран, а материалом покрытия – металл первой из упомянутых групп, коррозионному разрушению будет подвергаться металл основы (уран или его сплавы), а металл покрытия корродировать не будет. Если материалом покрытия является материал второй группы, то будет реализовываться эффект анодной защиты, т.е. в районе поры коррозионному разрушению будет подвергаться металл покрытия, а металл основы (уран или его сплавы) корродировать не будет. Такие покрытия весьма перспективны, поскольку их защитные свойства не зависят от наличия в покрытии сквозных пор. Ограничение на применение таких покрытий накладывается только скоростью коррозии материала покрытия в районе сквозной поры. При высоких скоростях коррозии покрытие в районе поры будет интенсивно разрушаться, оголяя участки основного металла. Если материалом покрытия будет металл третьей группы, трудно однозначно определить, катодным или анодным будет покрытие относительно урана и его сплавов. Неоднозначность предположения усугубляется еще и тем, что из-за изменения состава электролита в приповерхностном слое, изменения свойств поверхности в процессе коррозии знак поляризации покрытия относительно урана может изменяться на противоположный.

Интенсивность электрохимической коррозии в районе поры определяется значением коррозионных токов в гальванической паре подложка–покрытие. Значение максимально возможных коррозионных токов в водном растворе $0,5\text{H NaCl} + 0,5\text{H Na}_2\text{SO}_4$, возникающих в гальванических парах уран и его сплавы – исследуемые материалы, приведены в таблицах 2 и 3. Среди материалов, наиболее устойчивых к электрохимической коррозии, первая группа – сплав ВХ2К, Ti и Nb. Наиболее низкие коррозионные токи возникают в парах между сплавом ВХ2К и ураном. Коррозионные токи между титаном и ураном и его сплавами несколько выше. Наиболее высокие коррозионные токи из этой группы металлов возникают в паре Nb–U, наиболее низкие коррозионные токи – в парах Zr и Zr-110 – уран. Ni, W, Cu и Mo в паре с ураном имеют более высокие коррозионные токи по сравнению с ранее приведенными металлами из этой группы.

Таблица 2

Максимальные коррозионные токи в парах покрытие-уран, А/см²

Подложка (анод)	Покрытие (катод)			
	ВХ2К	Ti	Nb	Zr
Уран	$2,43 \cdot 10^{-6} \pm 0,06 \cdot 10^{-6}$	$6,16 \cdot 10^{-6} \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$	$9,05 \cdot 10^{-6} \pm 0,07 \cdot 10^{-6}$	$5,61 \cdot 10^{-7} \pm 1,04 \cdot 10^{-7}$

Подложка (анод)	Покрытие (катод)				
	Zr-110	Ni	W	Mo	Cu
Уран	$1,22 \cdot 10^{-7} \pm \pm 1,02 \cdot 10^{-7}$	$1,23 \cdot 10^{-5} \pm \pm 0,026 \cdot 10^{-5}$	$1,65 \cdot 10^{-5} \pm \pm 0,01 \cdot 10^{-5}$	$1,76 \cdot 10^{-5} \pm \pm 0,01 \cdot 10^{-5}$	$2,64 \cdot 10^{-5} \pm \pm 0,01 \cdot 10^{-5}$

Таблица 3

Максимальные коррозионные токи в парах покрытие-уран, А/см²

Подложка (катод)	Покрытие (анод)				
	АЛ-2	А-995	Fe	АД-1	АЛ-4
Уран	$1,82 \cdot 10^{-5} \pm \pm 0,01 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-5} \pm \pm 0,03 \cdot 10^{-5}$	$8,08 \cdot 10^{-6} \pm \pm 0,28 \cdot 10^{-6}$	$4,61 \cdot 10^{-6} \pm \pm 0,15 \cdot 10^{-6}$	$3,39 \cdot 10^{-6} \pm \pm 0,26 \cdot 10^{-6}$

Из металлов, поляризующихся катодно относительно урана, наиболее перспективными для использования в качестве защитных покрытий являются сплав ВХ2К, Ti, Nb, а также Zr и Zr-110. Причем наиболее оптимальными электрохимическими свойствами обладают ВХ2К и Ti. Для Nb характерны несколько более высокие коррозионные токи в паре с ураном и его сплавами, а Zr, Zr-110 менее устойчив в условиях электрохимической коррозии по сравнению с ВХ2К и Ti. Остальные металлы (Ni, W, Mo, Cu) обладают худшими электрохимическими свойствами. Покрытия из этих металлов могут иметь удовлетворительные защитные характеристики при относительно большой толщине. Максимально возможные коррозионные токи для металлов, которые в паре с ураном и его сплавами поляризуются анодно, приведены в табл. 3. Видно, что наиболее низкие коррозионные токи возникают между сплавом АЛ-2 и ураном, хотя коррозионные токи, возникающие между ураном и другими металлами этой группы, отличаются не более чем в 3–4 раза.

Из материалов, поляризующихся анодно относительно урана, сплав АЛ-2 наиболее устойчив в условиях электрохимической коррозии. Учитывая это, можно заключить, что из анодно поляризуемых по отношению к урану и его сплавам металлов сплав АЛ-2 является наиболее перспективным для применения в качестве

материала защитных покрытий. Fe и А-995 имеют коррозионные токи в паре с ураном и его сплавами несколько более высокие, чем сплав АЛ-2. Кроме того, они менее устойчивы в условиях электрохимической коррозии. Сплавы алюминия АД-1 и АЛ-4 в паре с ураном и его сплавами имеют относительно невысокие коррозионные токи, но обладают низкой устойчивостью в условиях электрохимической коррозии. Поэтому Fe, А-995, АД-1 и сплав АЛ-4 являются менее перспективными, чем АЛ-2 для применения в качестве защитных покрытий. Хотя, согласно имеющимся в литературе данным, применение покрытий из Al возможно в сравнительно мягких атмосферных условиях. В работе [21] исследовали коррозионную стойкость алюминиевых покрытий, нанесенных на изделия из железа различными методами: напылением, плакированием, прокаткой, алитированием, гальваноалитированием без анодирования и с дополнительным анодированием в различных климатических зонах Германии. Покрытия из чистого Al удовлетворительную коррозионную стойкость показали только в районах с сельской атмосферой, а в условиях промышленной и морской атмосферы – подвергались заметному коррозионному разрушению.

Несмотря на низкую коррозионную стойкость, Al является перспективным материалом для использования в качестве защитных покрытий по ряду других характеристик. Во-первых, это один из самых дешевых металлов. Кроме того, такие свойства Al, как высокая пластичность, малая плотность, низкая температура плавления, возможность относительно просто повысить коррозионные свойства путем окисления поверхности, оставляют его в ряду наиболее перспективных материалов. Во-вторых, алюминий обладает низким коэффициентом водородопроницаемости ($4 \cdot 10^{-27} - 3 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2 \text{ Па}^{-1} \text{ с}^{-1}$), что делает его перспективным при использовании для защиты от гидридной коррозии. Коррозионная стойкость чистого алюминия связана с наличием на его поверхности оксидной пленки, образующейся при взаимодействии с кислородом воздуха. В условиях, когда эта пленка устойчива, алюминий коррозионно-стоек, а там, где эта пленка разрушается, металл неустойчив. Выпадение нитридов или карбидов на поверхности Al, места локальных микронапряжений будут ухудшать защитные свойства оксидной пленки и, следовательно, коррозионную стойкость алюминия.

Установлено, что электродный потенциал алюминия практически не изменяется с изменением шероховатости образца. Анодный ток при отклонении потенциала образца от его равновесного значения быстро растет и достигает значения $j \sim 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$, после чего наблюдается некоторое замедление роста анодного тока от потенциала образца. При этом на поверхности алюминия появляются точки, характерные для питтинговой коррозии, плотность которых не зависит от значения R_a . Полученные данные свидетельствуют о том, что защитные свойства оксидной пленки, образующейся на поверхности Al, а следовательно, и самого Al, не зависят существенно от качества обработки поверхности, т. е. от профиля поверхности и структуры приповерхностного слоя. По-видимому, наиболее перспективными способами повышения коррозионной стойкости алюминия являются физико-химическая обработка его поверхности и легирование. Изменяя структуру алюминия, размер его зерен, вряд ли можно достигнуть существенного положительного эффекта.

РАСПЫЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ УРАНА В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ БОМБАРДИРОВКОЙ ИОНАМИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ

Одной из важнейших задач при осуществлении процессов нанесения функциональных покрытий на любой материал, является обеспечение адгезии покрытия к защищаемому материалу. Решение задачи достигается обеспечением чистоты защищаемой поверхности и созданием условий для формирования диффузионных зон между основой и покрытием. При этом покрываемые объекты (подложки) предварительно обезжириваются, промываются и просушиваются. После такой подготовки они загружаются в вакуумную камеру, где осуществляются процессы ионно-плазменной очистки, формирования переходных зон и осаждения покрытий.

Операция ионно-плазменной очистки поверхности подложки – одна из наиболее ответственных. Именно на этой стадии с покрываемой поверхности под воздействием потока ионов удаляются поверхностные микрозатражения и оксидные пленки, а также формируются первоначальные переходные слои основа–покрытие. При обработке урана требования к процессу ионно-плазменной очистки значительно ужесточаются по сравнению с таковыми для других материалов. Это обусловлено высоким сродством урана к кислороду (монослой оксида урана образуется на его поверхности в вакууме при остаточном давлении 10^{-3} Па в течение нескольких секунд) и большим количеством кислорода, выделяющегося при распылении оксида урана. Ионно-плазменная очистка подложки осуществляется ее бомбардировкой ионами инертных газов, экстрагируемых из плазмы тлеющего разряда, или ионами осаждаемого материала, извлекаемыми из плазмы вакуумно-дугового разряда [22,]. Такая очистка позволяет обеспечить адгезию покрытия к основе и низкую пористость получаемых конденсатов [23]. Обычно эффективность распыления подложки характеризуется коэффициентом распыления S :

$$S = I_{\text{расп}} / I_{\text{пад}}, \quad (1)$$

где $I_{\text{расп}}$ – поток распыленных атомов, $I_{\text{пад}}$ – поток падающих ионов.

В настоящее время существуют достаточно глубокие теоретические исследования процесса распыления и предложено несколько моделей, объясняющих зависимость S от параметров процесса [22]. Установлено, что S зависит от соотношения масс ионов и атомов подложки, энергии падающих ионов, энергии связи атомов в подложке. Значения коэффициента распыления урана различными ионами приведены в работах [22, 24].

Распыление поверхности твердых тел, при облучении их ионами металлов становится заметным при общем флюенсе $\sim 10^{17}$ см $^{-2}$. При очистке ионами из плазмы вакуумной дуги обычно обеспечивается плотность потока ионов $\sim 10^{11}$ – 10^{16} ион/(см 2 ·с). Кинетическая энергия ионов металла при этом определяется выражением

$$E_i = E_0 + ZeU_s, \quad (2)$$

где E_0 – средняя энергия ионов, генерируемых катодным пятном, Z – кратность ионизации, e – элементарный заряд, U_s – потенциал подложки (потенциал смещения). Полный флюенс облучения, при котором заметен эффект распыления на микроуровне, достигается за несколько десятков или сотен секунд.

При бомбардировке поверхности металлов наряду с распылением поверхности происходит внедрение, диффузия атомов бомбардирующего металла и накопление их в приповерхностном слое подложки. В связи с взаимодействием ионов и атомов подложки с остаточными газами, диффузионными процессами в приповерхностном слое возникают метастабильные соединения легирующей примеси с атомами подложки, оксикарбидные соединения и т. п. [25]. При последующем осаждении покрытия на такой слой возможно отслоение покрытия от подложки в процессе эксплуатации изделия. Поэтому исследование процессов ионного травления, определение границ важнейших технологических параметров (давления остаточных газов, энергии бомбардирующих ионов, общего флюенса облучения, температуры подложки), при которых реализуется качественная очистка поверхности, важны при разработке процессов нанесения защитных покрытий на топливные материалы. Ниже приведены результаты таких исследований, проведенных в Харьковском физико-техническом институте (ХФТИ). Методы исследований описаны в [17].

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАСПЫЛЕНИЯ УРАНА

Несмотря на разнообразие и сложность процессов, происходящих на поверхности бомбардируемого материала, последствия ионного облучения можно свести к двум конкурирующим процессам – распылению поверхности и накоплению на ней бомбардирующего материала. В зависимости от того, какой из процессов является преобладающим, в итоге наблюдается удаление поверхностных слоев подложки (стравливание) или рост пленки на ней. Для очистки поверхности от загрязнений процесс распыления, естественно, должен быть преобладающим. Рис. 2 иллюстрирует эффективность распыления урана различными ионами. Преобладающим эффект распыления для используемых ионов становится при достижении некоторого критического потенциала, при котором наблюдается нулевой прирост толщины. Превышение потенциала над его критическим значением приводит к монотонному нарастанию скорости распыления урановой подложки. Эффективность распыления растет с увеличением энергии и массы падающих ионов. Так, различие в распыляющей способности ионов Мо и Al составляет примерно 80–90 % при ускоряющем напряжении 1000 В. Такое различие обусловлено не только отличием массы, что весьма существенно, но и средним зарядом ионов \bar{Z} : для молибдена $\bar{Z} = 2,26$, а для алюминия $\bar{Z} = 1,58$ [26]. При этом реальная энергия частиц, определенная по формуле (2), составляет 2260 и 1580 эВ соответственно.

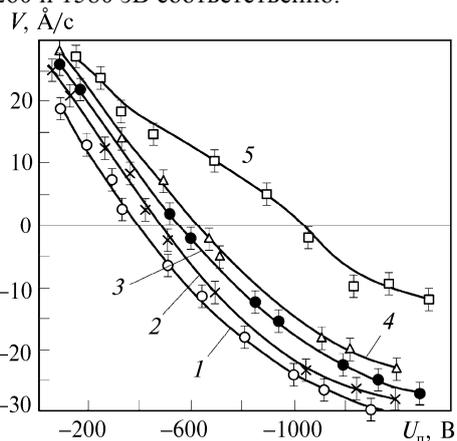


Рис. 2. Зависимость скорости конденсации и распыления урана от ускоряющего потенциала на подложке.

$p = 10^{-3}$ Па, $J_i = 2,1$ мА/см 2 ; 1 – Мо, 2 – Zr, 3 – Ti, 4 – Al; 5 – Ti, $p = 3 \cdot 10^{-3}$ Па (течь в камере)

способность падающих на подложку ионов снижается из-за рассеяния на газовой мишени, плотность которой растет с повышением давления. С увеличением ускоряющего потенциала до 1400–1600 В появляется тенденция к заметному снижению скорости распыления и к насыщению зависимости $V_k = f(U_n)$.

Учитывая изложенное выше, можно определить граничные условия для реализации процесса ионной очистки. С одной стороны, значение ускоряющего потенциала на подложке должно быть больше критического потенциала и обеспечивать достаточную эффективность распыления. С другой – увеличение U_n до 1600 В и

Не менее важную роль в процессе очистки подложки, по сравнению с энергией и видом ионов, играют вакуумные условия. Для оценки влияния изменения давления остаточных газов на эффективность распыления имитировалась течь в вакуумной камере. Через натекатель в камеру напускался воздух. Регулируя натекание, в камере устанавливали некоторое давление, отличное от предельно достижимого в нормальных условиях работы. При этом реализовывались режимы «динамического вакуума» – натекание компенсировалось откачкой. Повышение остаточного давления от $1 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ Па приводит к снижению эффективности распыления урана, например, ионами титана, в 3 раза (рис. 2, кривая 5), а критический потенциал увеличивается до 1000 В. Такое изменение распыления обусловлено, на наш взгляд, прежде всего увеличением скорости окисления поверхности урана с ростом давления воздуха и образованием соединений титана с кислородом и азотом. Оба эти фактора, особенно появление оксидных пленок, приводят к существенному снижению скорости распыления поверхности урана [27]. Распылительная

более в наших условиях бомбардировки нецелесообразно, поскольку при этом рост эффективности распыления замедляется и усиливается нагрев подложки, что весьма нежелательно. Реально, с учетом возможных течей в камеру, газовой выделении с ее стенок, с оснастки и обрабатываемой детали потенциал отрицательного смещения подложки желательнее выбирать в пределах 1100–1600 В.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ ПОВЕРХНОСТИ УРАНА

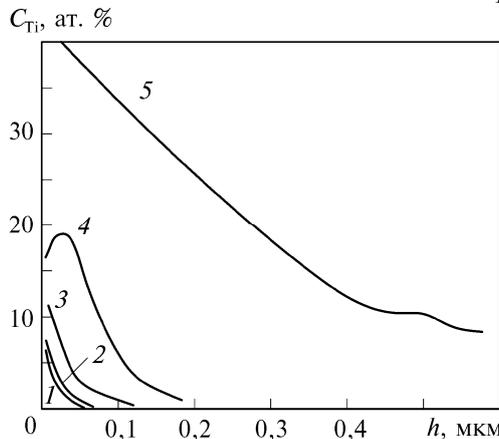


Рис. 3. Профили распределения титана в подложке из уранового сплава УСМ
 1 – $T_n = 20$, 2 – 270, 3 – 350, 4 – 430, 5 – 550 °C

Одним из наиболее важных параметров, определяющих качество очистки поверхности перед нанесением покрытий, является время ионной очистки или полный флюенс (экспозиционная доза). Исследование кинетики накопления титана во время ионной бомбардировки в сплаве урана показали, что содержание титана в подложке практически становится постоянным при достижении определенного времени облучения. При малых флюенсах наблюдается рост количества накопленного титана. С увеличением времени облучения (флюенса) наблюдается сначала стабилизация количества титана в уране, а затем его уменьшение и стабилизация на более низком уровне. Предельная доза титана в подложке достигает значения $Q_{пр} = (3,75 \pm 1,2) \cdot 10^{-7}$ г/см². Такое значение полного насыщения поверхности подложки легирующей примесью, что, по-видимому, связано с нестабильностью вакуумных условий в первые моменты ионной очистки и наличием на уране оксидной пленки, препятствующей диффузии титана в уран.

Так как диффузия играет заметную роль в процессе накопления титана в подложке, представляет интерес исследование влияния температуры подложки на процесс накопления в ней титана. В этом случае температуру в течение ионной очистки регулировали путем изменения соотношения времени облучения и паузы в импульсном режиме очистки. Полное время ионной очистки получали, суммируя длительность отдельных импульсов.

Рис. 3 иллюстрирует роль температуры в процессе накопления титана в поверхности урана. Видно, что повышение температуры подложки влияет на форму профиля и глубину проникновения титана в уран, что свидетельствует о важной роли диффузионных процессов при накоплении титана в подложке. Общая доля титана в подложке растет с увеличением ее температуры.

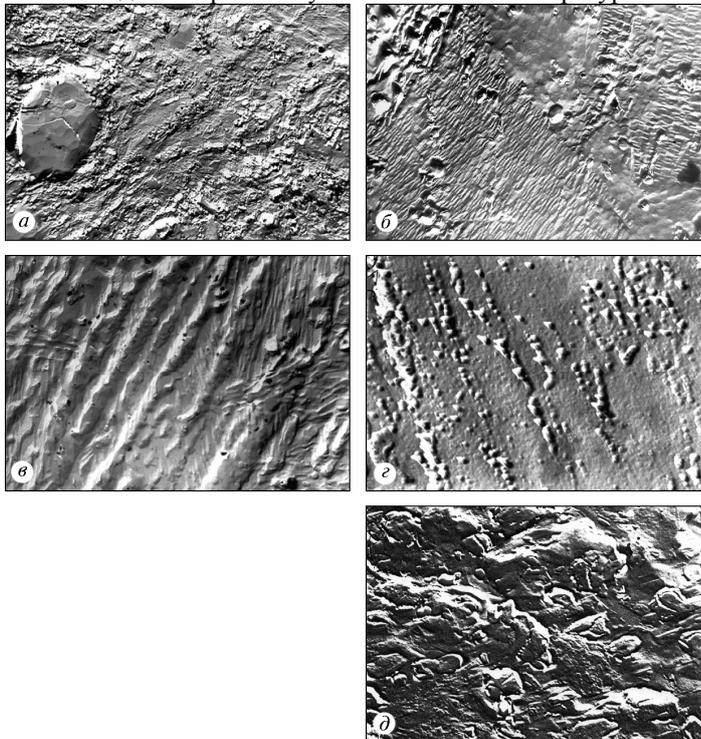


Рис. 4. Морфология поверхности урана
 а — $T_n = 20$ °C, $\times 5000$; б — $T_n = 270$ °C, $\times 8000$; в — $T_n = 350$ °C, $\times 8500$; г — $T_n = 400$ °C, $\times 13500$; д — $T_n = 550$ °C, $\times 13500$

Характер изменения количества титана в подложке в зависимости от времени ее очистки и температуры хорошо согласуется с результатами теоретических оценок, проведенных в работах [28–30].

Исследование морфологии поверхности урана после ионного травления подтверждает существенную зависимость процессов, происходящих при ионной очистке от температуры подложки. На рис. 4 показана морфология поверхности урана после очистки бомбардировкой ионами титана при средней энергии $\bar{E}_i = 2,7$ кэВ, при различных температурах подложки и одинаковом флюенсе. Морфология поверхности существенно изменяется с повышением температуры подложки. При комнатной температуре наблюдается довольно развитая морфология поверхности, элементы структуры урана, остатки взаимодействия ионов титана с остаточными газами и т.д. (рис. 4а). С повышением температуры подложки до ~ 270 °C характер морфологии поверхности не претерпевает существенных изменений (рис. 4б). Также хорошо видна структура урана – «рябь», представляющая собой, по-видимому,

пластины α - и γ -фаз урана. С повышением температуры остатков продуктов взаимодействия ионов титана с остаточными газами наблюдается гораздо меньше.. Это может быть обусловлено повышением скорости десорбции молекул остаточных газов при повышении температуры подложки и уменьшением времени жизни молекул на поверхности [31]. Вероятность взаимодействия ионов с молекулами остаточных газов при этом уменьшается. Поэтому с повышением температуры подложки эффективность очистки поверхности ионами титана несколько возрастает. При дальнейшем повышении температуры до $\sim 350^\circ\text{C}$ характер морфологии поверхности существенно изменяется (рис. 4в). Наблюдаются относительно крупные периодически повторяющиеся «борозды» с расстоянием между ними $l \approx 1,0$ мкм. Пластины α - и γ -фазы и другие элементы ранее наблюдаемого микрорельефа отсутствуют. Такое изменение характера морфологии, по-видимому, связано с возникновением тонкого слоя с повышенным содержанием титана, причем одновременно с изменением характера морфологии поверхности наблюдается рост предельно достижимой дозы. При средней температуре $T_n = 400^\circ\text{C}$ исчезают крупные борозды (рис. 4г). Поверхность становится более однородной, на ней наблюдается множество ямок размером около 1,0 мкм. Они располагаются вдоль периодически повторяющихся линий с расстоянием между ними 0,5–1 мкм. При 550°C и увеличении полного флюенса облучения практически исчезают все периодические структуры (рис. 4д). На поверхности подложки наблюдаются микроструктуры и микровключения без каких-либо периодических образований. По-видимому, поверхность представляет собой квазиаморфный слой интерметаллидной фазы.

Эволюция морфологии поверхности согласуется с результатами, полученными при исследовании состава приповерхностного слоя урана во время ионной очистки. Начало существенных изменений в микрорельефе подложки совпадает с началом диффузионного взаимодействия титана с ураном и происходит при температуре подложки выше 300°C . Это свидетельствует о том, что во время ионного травления наряду с распылением подложки происходит легирование поверхностного слоя урана титаном с образованием интерметаллидной фазы.

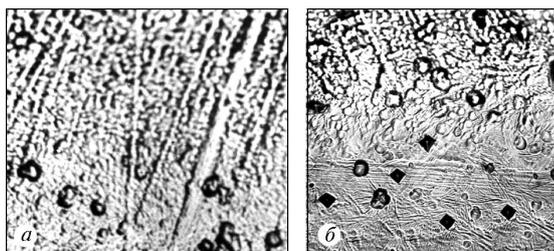


Рис. 5. Микроструктура поверхности
а – косой шлиф ($\times 500$)
б – образца урана после бомбардировки ионами титана при $\bar{E}_i = 2,7$ кэВ, $T_n = 400^\circ\text{C}$ ($\times 400$)

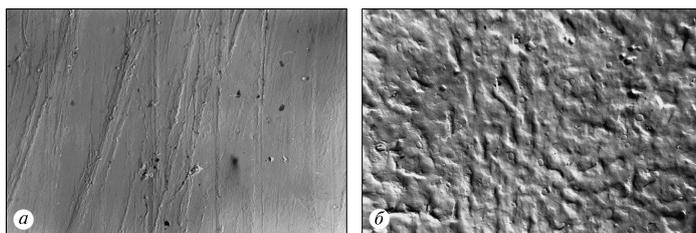


Рис. 6. Морфология поверхности урана
а – после исходной обработки (шлифовки), реплика ($\times 5000$);
б – после облучения ионами титана с энергией $\bar{E}_i = 2,7$ кэВ, $T_n = 20^\circ\text{C}$, реплика ($\times 5000$)

Металлографические исследования поверхностного слоя урана после ионной бомбардировки подтверждают это заключение. На рис. 5 представлена микрофотография косого шлифа образца из урана после ионной очистки при температуре подложки $\sim 400^\circ\text{C}$. Наблюдается приповерхностный слой $h < 1$ мкм, причем прилегающая к нему структура урана отличается от исходной (более глубоко лежащей). Микротвердость приповерхностного слоя составляет 4,6–4,8 ГПа; для урана характерно значение 2,9–3,6 ГПа.

Из рис. 6 следует, что в первые моменты ионной очистки поверхность покрывается достаточно однородной пленкой, состоящей, по-видимому, из соединений титана с молекулами остаточных газов (в основном, из карбонитридных соединений титана [32]). Мелкие включения, (рис. 6б), с характерными размерами около 0,2 мкм, включения наблюдались при всех режимах ионной очистки. По-видимому, они представляют собой карбидные включения, содержащиеся в исходном металле и проявляющиеся при ионной очистке. Результаты по исследованию морфологии поверхности в зависимости от времени (флюенса) облучения согласуются с результатами, полученными при исследовании кинетики накопления титана в подложке, где было обнаружено резкое повышение количества титана в подложке и повышение поверхностной концентрации титана в первые моменты ионной очистки.

Образование труднораспыляемой пленки при ионной очистке связано с дегазацией катода, образцов, оснастки вакуумной камеры. В случае наличия в вакуумной камере течи такая пленка может образовываться в течение всего времени ионной очистки, что приведет к ухудшению адгезии покрытия к подложке. Поэтому вакуумные условия во время ионной очистки являются во многом отвечающими за эффективность очистки и адгезию покрытия к подложке. На рис. 7 показана зависимость скорости травления сплава урана ионами титана от среднего давления в вакуумной камере во время ионной очистки. С ухудшением вакуумных условий, даже в очень небольших пределах, наблюдается резкое снижение скорости травления поверхности подложки. Этот результат согласуется с данными, полученными авторами работы [33]. В этой работе показано, что при ухудшении вакуумных условий точка нулевого привеса на кривой осаждение–распыление подложки из стали X18N10T сдвигается с -600 В (при $p_k = 1,3 \cdot 10^{-3}$ Па) до -1500 В (при $p_k = 2,6 \cdot 10^{-2}$ Па). Такое снижение скорости

травления обусловлено снижением кинетической энергии падающих ионов при взаимодействии с частицами газа и с изменением состава поверхности – образованием на ней оксидных, нитридных или карбидных соединений титана.

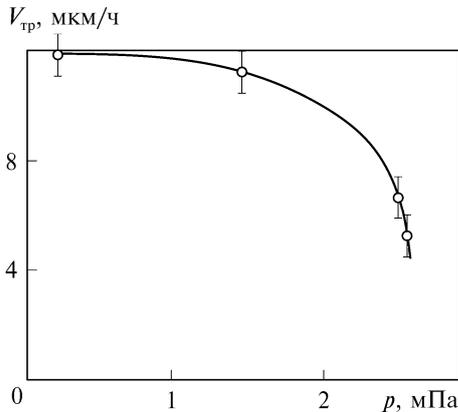


Рис. 7. Зависимость скорости травления ($V_{тр}$) сплава УСМ ионами титана от давления во время ионной очистки при $\bar{E}_i = 2,7$ кэВ, $J_i = 2,4$ А/см²

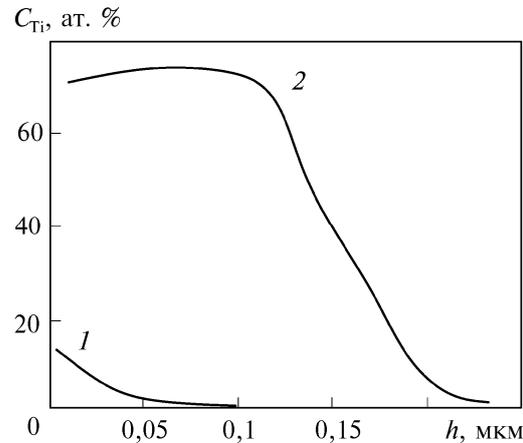


Рис. 8. Профили распределения титана в подложке из урана после ионной очистки при $\bar{E}_i = 2,7$ кэВ, $T_n = 350^\circ\text{C}$
 1 – отсутствие течи, $p \leq 1,6 \cdot 10^{-3}$ Па; 2 – течь, $p \approx 1,6 \cdot 10^{-3} - 1,1 \cdot 10^{-2}$ Па

Исследование профиля распределения титана в подложке из урана подтвердили высказанные выше предположения о накоплении значительного количества титана на поверхности подложки при ионной очистке в условиях плохого вакуума. На рис. 8 показаны профили распределения титана в подложке из урана, образовавшиеся в процессе ионной бомбардировки поверхности в различных вакуумных условиях. Видно, что с ухудшением вакуумных условий резко возрастает содержание титана на поверхности подложки. При этом высокая концентрация титана в приповерхностном слое остается постоянной до глубины $h \approx 1000 - 1500 \text{ \AA}$, а затем падает до нуля. При наличии течи в вакуумной камере на поверхности подложки формируется пленка, которая, по-видимому, состоит из оксинитридных соединений Тi и возникает в процессе ионной очистки вследствие образования соединений Тi с остаточными газами и процессов селективного травления подложки, когда скорости распыления оксидов и нитридов титана значительно меньше, чем чистого урана.

Уменьшение скорости травления и образование на подложке труднораспыляемых соединений достаточно полно рассмотрено в работах [34,35]. В этих работах для характеристики наблюдаемого явления введена безразмерная величина «параметр травления» или «отношение замещения», определяемая как отношение скорости поступления молекул химически активного газа на подложку и скорости удаления материала с подложки:

$$R = \frac{I_{\text{газ}}}{I_{\text{расп. мат}}} = 4,67 \cdot 10^{24} \frac{p_{\text{газ}} Z e}{(M_{\text{газ}} T_{\text{газ}})^{1/2} J_i S}, \quad (3)$$

где $p_{\text{газ}}$ – давление химически активного газа, Па, $M_{\text{газ}}$ – масса молекул газа, $T_{\text{газ}}$ – температура газа, J_i – плотность ионного тока, А/см², Z – средний заряд ионов (для наших условий $Z = 1,8$), e – заряд электрона, Кл, S – интегральный коэффициент распыления поверхности подложки.

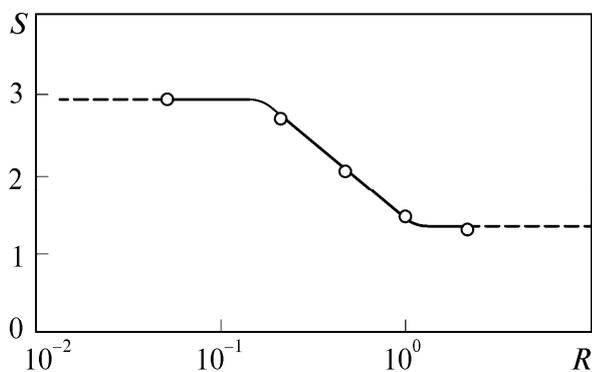


Рис. 9. Зависимость интегрального коэффициента распыления (S) поверхности урана от отношения замещения (R) при очистке ионами титана

Параметр травления характеризует баланс между одновременно протекающими на поверхности процессами адсорбции газов и процессами распыления материала подложки. Молекулы активных газов, попадая на поверхность подложки, хемосорбируются на ней и образуют с атомами (ионами) титана химические соединения, имеющие низкий коэффициент распыления. Это приводит к изменению состава поверхности подложки и снижению интегрального коэффициента распыления. На поверхности подложки через некоторое, достаточно короткое, время устанавливается определенное содержание труднораспыляемых соединений титана, зависящее от скорости образования этих соединений (скорости поступления на поверхность подложки активных газов, т.е. от их давления) и соотношения между скоростью распыления этих соединений и скоростью распыления материала подложки, т.е. от S_1/S_2 , где S_1 – коэффициент распыления

соединений и скоростью распыления материала подложки, т.е. от S_1/S_2 , где S_1 – коэффициент распыления

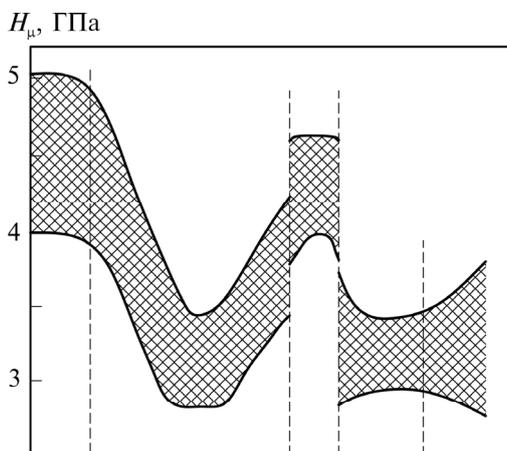
подложки урана, а S_2 — коэффициент распыления соединений титана. На рис. 9 показана зависимость интегрального коэффициента распыления поверхности урана (S) от отношения замещения R при очистке поверхности урана ионами титана со средней энергией $E_i = 2,7$ кэВ в атмосфере остаточных газов. При низкой скорости поступления молекул активных газов на поверхность подложки (низкие значения R или давления остаточных газов в вакуумной камере) скорость образования соединений титана очень низка, а интегральный коэффициент распыления урана ионами титана ($S_1 \approx 3,0$) достаточно велик. С повышением значения R (ухудшение вакуумных условий или снижение плотности ионного тока) интегральный коэффициент распыления уменьшается. Это связано с тем, что часть поверхности подложки (α) покрыта труднораспыляемыми соединениями титана с коэффициентом распыления $S_2 = 1,3$.

Интегральный коэффициент распыления S соответственно для исследуемого случая равен:

$$S = \alpha S_2 + (1 - \alpha) S_1, \quad (4)$$

где α — часть поверхности, занятая химсоединениями титана. С увеличением значения R часть поверхности, покрытой соединениями титана, растет, и интегральный коэффициент распыления снижается. Когда R достаточно велико ($R > R_2 = 1,6$) (плохие вакуумные условия и низкая плотность ионного тока) вся поверхность подложки покрывается соединениями титана ($\alpha \approx 1$) и интегральный коэффициент распыления становится равным коэффициенту распыления соединений титана ($S = S_2 = 1,3$) и в дальнейшем уже не изменяется.

ФОРМИРОВАНИЕ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ МЕЖДУ ОСНОВОЙ И ПОКРЫТИЕМ



Расстояние от поверхности покрытия

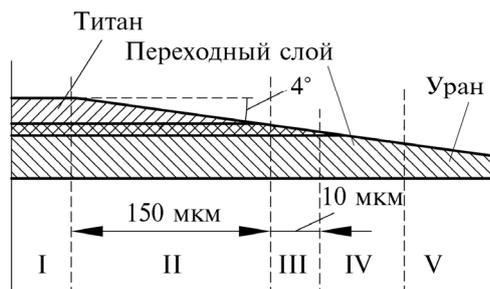


Рис. 10. Схема сечения образца с титановым покрытием и соответствующего распределения значения микротвердости (нагрузка на индентор 20 Г): I — поверхность покрытия; II — зона косоуго сечения покрытия; III — слой интерметаллида; IV — переходный слой (интерметаллид-уран); V — уран

титанового покрытия уменьшается к границе раздела покрытия-подложка (рис. 10).

В области переходной зоны обнаруживается слой толщиной $h \approx 1$ мкм, микротвердость которого выше значений, характерных для урана. В прилегающей к этому слою зоне значение микротвердости в пределах погрешности измерений совпадает с ее значением в более глубоких слоях урана, хотя обнаруживается тенденция к уменьшению среднеквадратичных отклонений значения микротвердости.

Электронно-микроскопические исследования (двухступенчатые платино-углеродные реплики, снятые с поверхности косоуго сечения образца урана с титановым покрытием) позволили наблюдать особенности микроструктуры на более тонком уровне (рис. 11). Как указывалось выше, покрытие (зона II на рис. 10)

Установлено, что формирование диффузионной переходной зоны между покрытием и подложкой начинается уже в процессе очистки её поверхности ионной бомбардировкой перед осаждением покрытия. При температуре подложки свыше 300 °С (для титанового покрытия на уране) в процессе ионной бомбардировки становится заметной роль термической диффузии. Поскольку при вакуумно-дуговом ионно-плазменном осаждении покрытия очистка ионным распылением переходит в стадию конденсации без паузы, первые слои покрытия формируются при более высокой достигнутой в процессе очистки температуре, чем последующие слои, осажденные после стабилизации температуры. При этом возможно дальнейшее диффузионное взаимодействие растущего покрытия с урановой подложкой. Все эти процессы могут заметно влиять на структуру переходной зоны между покрытием и подложкой и, следовательно, на защитные свойства покрытия. В этой связи представляется целесообразным оценить возможные взаимодействия урана с осаждаемыми материалами в наших условиях.

Исследование осуществляли на образцах из урана. Для осаждения покрытий использовали неохлаждаемый подложкодержатель с контролем температуры образцов. Температура подложки при осаждении покрытий после ионной очистки достаточно быстро стабилизировалась и оставалась постоянной на уровне 175 – 200 °С в течение всего времени процесса осаждения покрытий.

В образцах между покрытием и основой наблюдается переходная зона толщиной $h \leq 1$ мкм, причем в прилегающей к ней области урана его структура отличается от исходных, более глубоко лежащих слоев. Характерными особенностями микроструктуры покрытия является высокая плотность микропор, размер которых увеличивается к поверхности покрытия, хотя плотность пор уменьшается. Микротвердость

обладает мелкодисперсной структурой с высоким уровнем плотности микропор (рис. 11а). Слой под покрытием (зона III на рис. 10), вероятнее всего, представляет собой интерметаллидное соединение. Его микроструктура на разных участках наблюдения различна. На границе раздела покрытие–интерметаллид (рис. 11б), обнаруживается высокая плотность микропор, таких как в самом покрытии, а также более крупных. Слой интерметаллида покрыт системой микротрещин (рис. 11в).

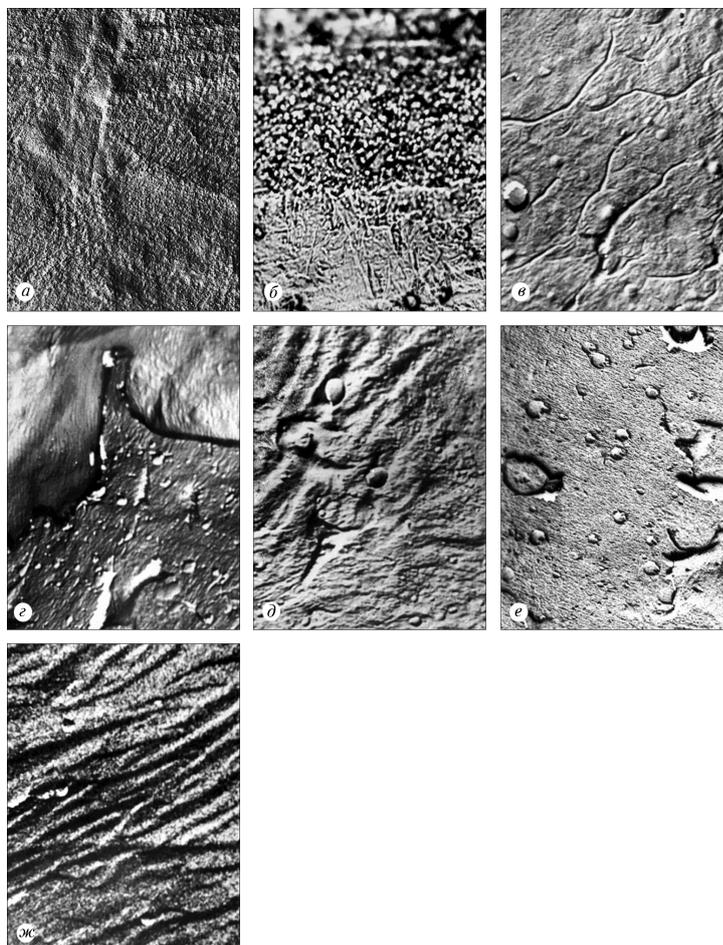


Рис. 11. Микроструктура различных участков косо́го сечения образца из урана с покрытием из титана

$T_n = 430 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\times 14000$): а – покрытие; б – зона перехода покрытие – интерметаллид; в – и нтерметаллид; г – граница раздела интерметаллид – уран; д – сплав у границы; е – переходная зона интерметаллид – уран; ж – уран вдали от границы раздела покрытие - подложка

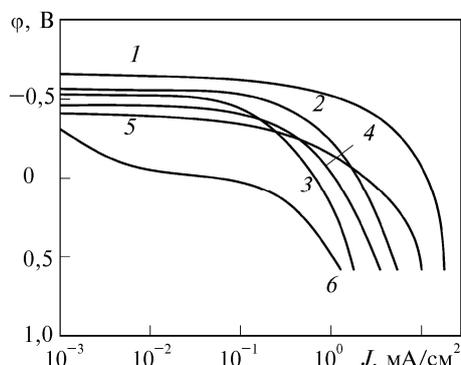


Рис. 12. Поляризационные кривые Тi покрытий, полученные в растворе NaCl-3%: $T_n=293 \text{ K}$, $U_n = 0$ (1), -100 V (2), -200 V (3); $T_n=673 \text{ K}$, $U_n = -50 \text{ V}$ (4), -100 V (5); «прутковый» титан (ВТ1) (6)

На границе с ураном вследствие механического шлифования при подготовке образца происходит хрупкое разрушение, видны сколы и отслоение интерметаллида (рис. 11г). При этом можно наблюдать, как структурные особенности, присущие урану, наследуются и растущим слоем интерметаллида. Границы разориентированных блоков (зерен) урана могут быть очагами разрушения, отслоения интерметаллида (рис. 11д). Прилегающая к интерметаллиду переходная зона интерметаллид–уран (зона IV на рис. 10) отличается по микроструктуре (рис. 11е) от более глубоко лежащих слоев урана (зона V на рис. 10; микроструктура – на рис. 11ж). Различие заключается в искажении, изменении элементов исходной микроструктуры и в наличии высокой плотности выделений второй фазы (возможно пор или соединений) (рис. 11е).

Из приведенных результатов следует, что при относительно высоких температурах подложки в процессе ионной очистки и осаждения между покрытием и основой формируется интерметаллидный слой, который обеспечивает высокую адгезию, но является хрупким соединением, в котором генерируются микротрещины, могущие привести к отслоению покрытия. Наличие на поверхности подложки толстых оксидных слоев должно замедлить процессы, приводящие к образованию интерметаллидного слоя, или вообще препятствовать его образованию.

Металлографические исследования образцов с титановым покрытием дают хорошее совпадение с результатами исследований состава и структуры приповерхностного слоя урана после ионной очистки. Ионная очистка при температуре подложки $T_n \geq 300 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к формированию диффузионной зоны, дальнейшие эволюции которой, по-видимому, происходят при осаждении покрытия (за время остывания образца от температуры, достигнутой во время ионной очистки, до температуры $175\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$, при которой происходит осаждение покрытий). Об этом свидетельствует тот факт, что наблюдаемые глубины проникновения Ti в подложку при ионной очистке (рис. 3, кривая 3 и 4), несколько меньше, чем наблюдаемая при металлографических исследованиях толщина интерметаллидного слоя и зоны урана с измененной структурой. Поскольку толщина интерметаллидных слоев находится на пределе чувствительности металлографических измерений, возможна только качественная оценка их толщины.

Полученные данные не позволяют достаточно корректно разделить влияние ионной очистки и последующего осаждения покрытий на процесс формирования переходной зоны, но дают возможность предположить, что формирование переходной зоны продолжается и в процессе осаждения покрытий. О заметной роли диффузионных процессов во время осаждения покрытий свидетельствуют изменения микротвердости по сечению образца с титановым покрытием, представленные на рис. 10. Аналогичное снижение микротвердости титана вблизи границы раздела интерметаллид–титан, связанное с развитием микропористости в титане, наблюдали авторы работы [36] при исследовании диффузии в паре Ti–U. Это развитие пористости было вызвано взаимной диффузией Ti в U и U в Ti и связанным с этим эффектом Киркендала. Обнаружение аналогичного эффекта в данной работе достаточно убедительно подтверждает существование взаимной диффузии Ti в U и U в Ti, которая может происходить только в процессе осаждения покрытий. Повышение плотности микропор на границе раздела титан–интерметаллид, связанное, по-видимому, с взаимной диффузией Ti и U, накладывает некоторые ограничения на температуру подложки при осаждении покрытий. Действительно, в случае интенсивной взаимной диффузии Ti и U, плотность микропор на границе раздела может достигать больших значений. Существование высокой плотности пор на границе раздела является дополнительным «фактором риска», способствующим образованию микротрещин и отшелушиванию покрытия в процессе эксплуатации.

При понижении температуры подложки во время ионной очистки и осаждения покрытий ниже 300 °C термодиффузионные процессы практически подавлены и между подложкой и покрытием не происходит формирования интерметаллида и зоны урана с измененной микроструктурой. Не наблюдается также формирование пористого слоя в титановом покрытии на границе раздела покрытие–подложка, что дополнительно подтверждает существование эффекта Киркендала при осаждении титанового покрытия на уране в условиях диффузионного взаимодействия титана и урана. Но при этом на границе раздела формируется квазиаморфный слой, механизм образования которого не совсем понятен. Возможно, он представляет собой метастабильное соединение Ti и U, возникающее в результате ионного перемешивания в первые моменты осаждения покрытий, а внутренние поверхности раздела, наблюдаемые в слое, представляют собой микротрещины, возникающие в процессе формирования покрытий.

При понижении температуры подложки во время ионной очистки и осаждения покрытий ниже 300 °C термодиффузионные процессы практически подавлены и между подложкой и покрытием не происходит формирования интерметаллида и зоны урана с измененной микроструктурой. Не наблюдается также формирование пористого слоя в титановом покрытии на границе раздела покрытие–подложка, что дополнительно подтверждает существование эффекта Киркендала при осаждении титанового покрытия на уране в условиях диффузионного взаимодействия титана и урана. Но при этом на границе раздела формируется квазиаморфный слой, механизм образования которого не совсем понятен. Возможно, он представляет собой метастабильное соединение Ti и U, возникающее в результате ионного перемешивания в первые моменты осаждения покрытий, а внутренние поверхности раздела, наблюдаемые в слое, представляют собой микротрещины, возникающие в процессе формирования покрытий.

Сравнительно высокое значение микротвердости титанового покрытия и наличие очагов хрупкого разрушения его над выступающими на поверхности шлифа частицами карбидов урана, а также на границах раздела могут быть следствием загрязнения титана элементами остаточной атмосферы.

Полученные сведения о структуре покрытия и переходной зоны между покрытием и подложкой свидетельствует о том, что для обеспечения служебных характеристик создаваемых покрытий необходимо учитывать роль размерных факторов (толщина промежуточных слоев, например интерметаллида, и т.д.). Действительно, поскольку интерметаллидный слой является достаточно хрупким, возникающая в нем сетка микротрещин в дальнейшем может привести к отслаиванию покрытий. Такая сетка микротрещин наблюдается уже при толщине интерметаллидного слоя порядка 1 мкм.

ЗАЩИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Успешное решение проблемы антикоррозионной защиты изделий определяется, с одной стороны, обеспечением надежной и стабильной во времени адгезией покрытия к основе и, с другой, приданием определенных свойств самим покрытиям. К таким свойствам относятся их пористость, структурные и текстурные характеристики, временная стабильность всех характеристик в условиях эксплуатации. Ниже приведены результаты, касающиеся второй части решения проблемы.

Титановые покрытия

Один из важнейших факторов, определяющих защитную способность покрытий, — их сквозная пористость. В случае достаточно толстых покрытий ($h \geq 10$ мкм) основной причиной возникновения сквозных пор являются неоднородности (например, карбидные включения и т.п.) и загрязнения, существующие на подложке [37]. Хотя при наличии в потоке конденсируемого вещества микрокапельной составляющей сквозные поры могут возникать по «пробойному» механизму в результате удара летящей микрокапли о поверхность растущего покрытия [23]. Поэтому для исследования сквозной пористости титановых покрытий покрытия на

подложку из урана осаждали из нефилтрованного потока плазмы вакуумной дуги.

Коррозионная стойкость титановых покрытий в зависимости от режимов их конденсации исследовалась потенциостатическим методом. Полученные результаты приведены на рис. 12. Наибольшая коррозионная стойкость (меньший ионный ток растворения титановых покрытий) наблюдалась у покрытий, полученных при потенциалах 50–100 В, т.е. не имеющих четко выраженной текстуры роста. Но все покрытия из титана имеют меньшую коррозионную стойкость по сравнению с «прутковым» металлом. Это можно объяснить тем, что покрытия пересыщены дефектами, вследствие чего имеют высокий уровень внутренних напряжений, как указывалось ранее, а это может приводить к повышению скорости коррозии.

Изменение температуры конденсации при сохранении неизменным потенциала подложки существенно не изменяет коррозионную стойкость титановых покрытий. Этот результат нельзя считать неожиданным, так как в этом интервале температур конденсации в покрытиях формируется структура с размером зерна менее 1 мкм и уровнем напряжений одного порядка, что и обуславливает практическое совпадение поляризационных кривых.

Таким образом наилучшие защитные характеристики покрытий достигаются, если их формирование осуществляется при потенциале подложки $-(50-100)$ В и температуре ≤ 673 К.

При нанесении покрытия на границе с ураном образуется промежуточный слой, по-видимому, представляющий интерметаллидное соединение урана с титаном U_2Ti , которое в равновесных условиях образуется при температурах > 923 К, а в нашем случае это соединение образуется в результате взаимодействия высокоэнергетичных ионов титана с ураном. Интерметаллидный слой обеспечивает высокую адгезию покрытия с подложкой и повышает защитную способность покрытия, которая определяется его сквозной пористостью. В случае достаточно толстых покрытий (> 10 мкм) основной причиной сквозной пористости являются неоднородности в структуре подложки (например, карбидные включения в уране) и загрязнения на подложке. При наличии капельной составляющей в плазме сквозные поры могут возникать и в результате удара микрокапель о поверхность покрытия. На рис. 13 показана зависимость плотности сквозных пор в титановом покрытии от его толщины. Видно, что плотность сквозных пор уменьшается с ростом толщины покрытия, которое становится беспористым при толщине 25–30 мкм.

Исследования защитной способности титанового покрытия толщиной 10 мкм на цилиндрических образцах урана при статических испытаниях в воздухе (температура 333 К, относительная влажность 100 %) показали, что в течение первых 1000 ч испытаний наблюдалось непрерывное увеличение массы образцов, хотя внешний вид покрытия не изменялся. После 1500 ч испытаний появились нарушения сплошности покрытия, которые затем прогрессировали. Термоциклирование приводит к ускорению процесса разрушения покрытий — уже после 20 циклов испытаний покрытие начинает разрушаться.

Образцы с толщиной покрытия 20 мкм выдержали статические испытания в течение 5000 ч, а также термоциклические испытания с общим временем 1000 ч. Однако образцы с той же толщиной покрытия и подвергнутые статическим, а затем термоциклическим испытаниям с общим временем 6000 ч имели локальные разрушения, которые появились на втором этапе испытаний.

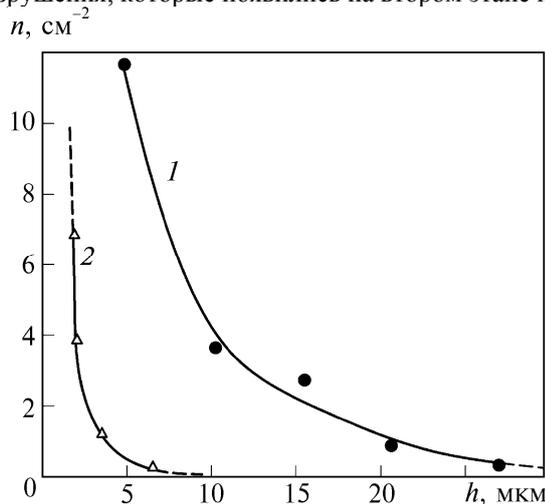


Рис. 13. Зависимость плотности сквозных пор в титановом покрытии на уране от толщины покрытия
 1 – прямой и 2 –фильтрованный потоки плазмы

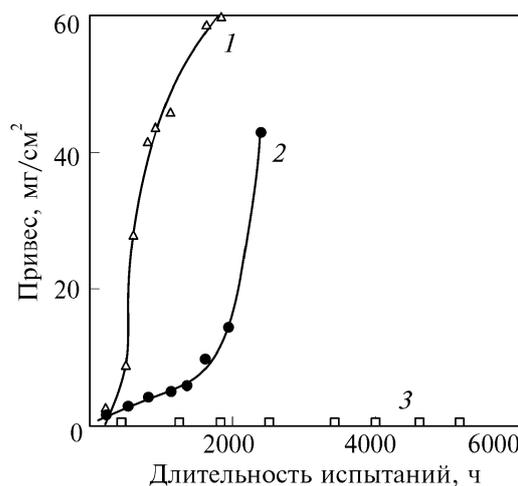


Рис. 14. Кинетика окисления образцов урана с титановым покрытием
 h = 10 (1), 20 (2), 30 (3) мкм

Образцы, имеющие покрытие из титана толщиной 30 мкм, выдержали все виды испытаний на стойкость против атмосферной коррозии. Общая продолжительность испытаний превысила 6500 ч. Ни привеса, ни изменения внешнего вида образцов при этом не наблюдалось. На рис. 14 приведены кинетические кривые по атмосферной коррозии урановых образцов с титановым покрытием различной толщины. Как видно из полученных результатов, наблюдается достаточно хорошая корреляция между результатами коррозионных испытаний и измерений сквозной пористости покрытий.

Металлографические исследования образцов с покрытием показали, что выбранный режим ионной очистки и осаждения позволяет получать покрытие с переходной зоной из U_2Ti между покрытием и ураном. Однако, несмотря на наличие интерметаллидного соединения, сквозная пористость оказывает определяющее влияние на защитную способность покрытия. В местах наличия сквозных пор образуются оксиды урана под интерметаллидным слоем. В результате происходит отслоение и вздутие покрытия на небольших участках поверхности образца. Дальнейшее коррозионное развитие этих дефектов приводит к нарушению сплошности покрытия и образованию макродефектов.

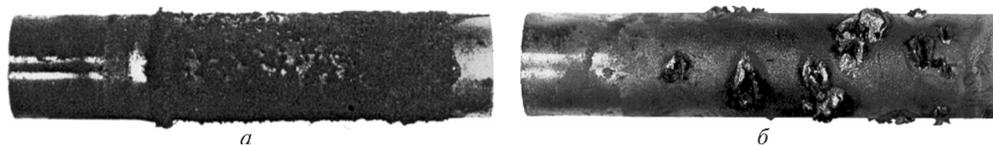


Рис. 15. Внешний вид образцов урана с титановым покрытием толщиной 20 мкм (а) и толщиной 60 мкм (б) после испытаний в высокотемпературной воде

В высокотемпературной воде ($T = 573$ К, $p = 8,8$ МПа) испытывали образцы урана с титановым покрытием толщиной 20, 40 и 60 мкм. На образцах с покрытием после 0,5 ч испытаний обнаружено большое количество коррозионных язв (рис. 15). Поверхность покрытий после испытаний имела серый цвет, а в результате проникновения влаги к урану с образованием оксида урана возникали язвенные разрушения, что приводило к разрушению покрытия в этих местах. Так как покрытия титана толщиной более 25—30 мкм, как показано ранее, не имеют сквозных пор, то механизм проникновения влаги можно предположить следующий. Покрытие имеет закрытые поры, разделенные стенками. Поскольку вода находится под высоким давлением, то под его действием стенки разрушаются и влага поступает к урану, вызывая его окисление и, как следствие — разрушается покрытие.

Таким образом, исследования показали, что оптимизированные параметры нанесения покрытий из титана позволяют получать покрытия, обеспечивающие защиту урановой основы от атмосферной коррозии при толщине покрытия ~30 мкм.

Покрyтия из циркония

Развитие атомной энергетики обусловило повышение интереса к цирконию. В ядерных реакторах, работающих преимущественно на тепловых нейтронах, цирконий применяется для изготовления канальных труб, кассет, оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) и других деталей активной зоны реакторов типа РБМК и ВВР. Цирконий, с одной стороны, совместим с ураном, образует с ним ряд непрерывных твердых растворов. Максимальная растворимость в α -уране составляет ~0,4 ат. % при 935 К, в α -цирконии растворяется около 0,5 ат. %. С другой стороны, цирконий обладает высокой коррозионной стойкостью. При комнатной температуре он устойчив на воздухе [38]. Заметная скорость окисления наблюдается только после нагрева до температуры 473 К и составляет ~0,03 мг/дм²ч. Во влажном воздухе скорость окисления относительно выше, но при температурах до 373 К также незначительна. При испытаниях в водяном паре скорость коррозии циркония вплоть до температур 373 К находится на уровне ошибки измерений. В табл. 4 приведены некоторые данные по коррозионной стойкости циркония. Данные об основных закономерностях формирования защитных циркониевых покрытий указаны в работе [39].

Таблица 4

Коррозионная стойкость циркония

Химическая среда	Концентрация, %	Скорость коррозии, мм/год	
		$T \approx 290$ К	$T = 373$ К
Атмосферный воздух		0	0
	5	0	0
Соляная кислота	18	0,0029	—
	Концентрированная	0,0025	0,005
Серная кислота	10	0,005	0,018
	20	—	0,00457
	50	0	—
Азотная кислота	Концентрированная	—	0
	10	0,00025	0,00075
Едкий натр	Концентрированная	0,00025	0,00125
	10	0	0,0005
Раствор поваренной соли	50	—	0,0043
	20	—	Легкое потускнение

Для оценки защитной способности циркониевых покрытий в зависимости от режимов конденсации исследовали их коррозионную стойкость потенциостатическим методом. Полученные результаты приведены на

рис. 16. Коррозионная стойкость полученных конденсатов циркония различается несущественно (значения ионного тока в состоянии насыщения), что находится в соответствии со структурными характеристиками, так как изотропные конденсаты циркония в исследованных интервалах энергий конденсирующихся ионов не получены. Отжиг также не приводит к повышению коррозионной стойкости циркониевых конденсатов. Поскольку коррозионная стойкость конденсатов циркония, полученных при потенциале -50 В, все-таки несколько выше, чем при других U_n , то покрытия из циркония на урановых образцах формировались при потенциале -50 В. Для исследования защитной способности циркониевых покрытий было изготовлено несколько партий образцов с толщиной $20 - 200$ мкм.

Согласно диаграмме состояния цирконий и уран образуют в α -фазе твердые растворы, которые, как известно, не могут служить защитой. Защитная способность циркониевого покрытия определяется его сквозной пористостью. На рис. 17 показана зависимость плотности сквозных пор в циркониевом покрытии от его толщины. Видно, что циркониевые покрытия становятся беспористыми при толщине покрытия > 20 мкм. Это граничное значение толщины уменьшается почти вдвое при формировании покрытий осаждением из фильтрованной (сепарированной) плазмы (кривая 2).

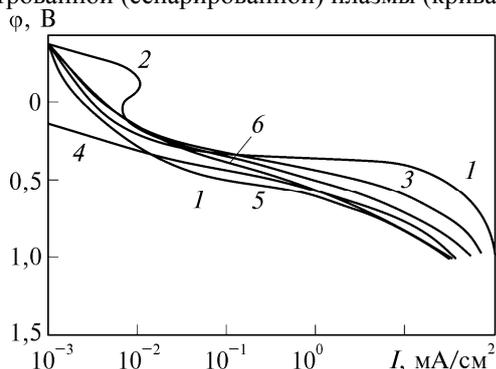


Рис. 16. Потенциодинамические (60 мВ/мин) поляризационные кривые Zr покрытий, полученных в 3%-ном растворе NaCl при 293 К
 1 — сплав 110; $U_n = -100$ (2), -200 (3), -50 (4), 0 (5), -150 (6) В

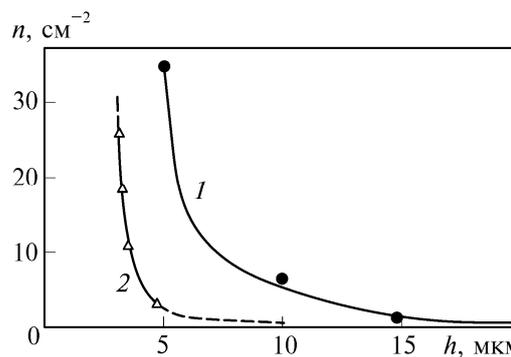


Рис. 17. Зависимость плотности сквозных пор в циркониевых покрытиях на уране от толщины покрытия. Покрытия из нефильтрованного (1) и фильтрованного (2) потоков плазмы

Исследования защитной способности циркониевых покрытий толщиной 20 мкм на образцах урана при статических испытаниях в атмосфере (333 К, влажность 100%) показали, что в течение первых 500 ч испытаний наблюдается увеличение массы образца, хотя внешний вид покрытия не изменяется. После 1500 ч испытаний изменение массы стало расти быстрее (рис. 18), на образцах появились локальные вспучивания покрытия, которые прогрессировали как в количестве, так и в размерах (рис. 15). Термоциклирование (333 К \leftrightarrow 262 К, $\xi = 100\%$) приводит к ускорению описанного процесса. Оксидный слой образуется под диффузионным слоем цирконий–уран. Это и приводит к вспучиванию покрытия. Увеличение толщины покрытия до 30 мкм только замедляет процесс, кинетика остается той же. Образцы, имеющие толщину циркониевого покрытия 40 мкм, выдержали все виды испытаний при атмосферной коррозии в течение 3000 ч, термоциклирование ($333 \leftrightarrow 263$ К) с общим временем 3000 ч, а также их комбинацию. Увеличения массы образцов не наблюдалось.

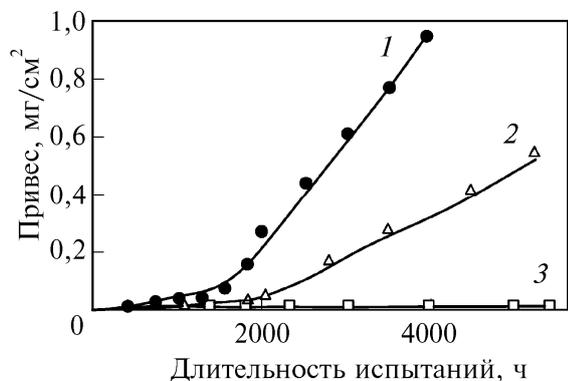


Рис. 18. Кинетика окисления образца урана с циркониевым покрытием: $h = 20$ (1), 30 (2), 40 (3) мкм

воде.

Полученные результаты коррозионных испытаний находятся в удовлетворительном согласии с данными по определению открытой пористости циркониевых покрытий, а сравнение циркониевых покрытий с титановым показывает, что последние более эффективны.

В высокотемпературной воде испытывались образцы урана с циркониевым покрытием толщиной $20-200$ мкм. На образцах с толщиной покрытия 20 мкм большое количество язв образовалось уже после $0,5$ ч испытаний. С увеличением толщины покрытия количество язв уменьшается не только при сохранении, но и при увеличении времени испытаний. Только покрытие толщиной более 100 мкм надежно защищает уран от коррозии в высокотемпературной

Покрытия на основе алюминия и его оксидов

Как показано ранее, перспективными для защиты деталей от атмосферной коррозии могут быть покрытия

из анодно поляризующихся по отношению к основе материалов. С этой точки зрения наиболее приемлемыми для большинства конструкционных материалов могут быть прежде всего алюминий и его сплавы, а также железо. Поскольку железо в атмосферных условиях само сильно корродирует, его применение для защиты изделий исключается. Дополнительными преимуществами алюминия перед другими металлами являются его доступность, невысокая стоимость и возможность синтеза его оксидов в процессе осаждения покрытий [40, 41].

Как известно, коррозионная устойчивость алюминия обусловлена оксидной пленкой, образующейся на его поверхности. В тех условиях, когда эта пленка неустойчива, например, в условиях приморской зоны, Al теряет свою коррозионную стойкость [42]. Поэтому естественным путем повышения коррозионной стойкости Al является создание на его поверхности более качественной и твердой оксидной пленки. Этого можно добиться повышением чистоты обработки поверхности, вводя в Al легирующие добавки, повышением чистоты Al [43], путем электрохимического или плазменного анодирования [40].

Наши исследования показали, что при обычных технологических классах обработки поверхности ($R_a = 0,5-2,8$ мкм) электрохимические свойства Al не изменяются. Применение Al более высокой чистоты затруднено, а анодирование и применение более коррозионно-стойких сплавов Al не всегда может обеспечить необходимые механические или электрохимические свойства.

Известны методы получения покрытий из Al, имеющих высокие значения микротвердости, путем термического или ионного осаждения Al в атмосфере воздуха [42] или кислорода [40]. Такие покрытия имеют очень высокие значения микротвердости (до 14 ГПа), но их коррозионные свойства не исследованы.

Здесь приведены результаты исследования состава, структуры, механических и коррозионных свойств алюминиевых покрытий, полученных из фильтрованных потоков плазмы вакуумной дуги в присутствии кислорода, а также их защитные свойства по отношению к урану и его сплавам.

Алюминиевые металлические покрытия. На рис. 2 показана зависимость скорости осаждения покрытия Al и распыления конденсата и подложки от потенциала смещения на ней (кривая 4). Переходная точка, при которой скорости осаждения и распыления равны, соответствует потенциалу подложки $U_n = -600$ В. Наиболее существенно скорость осаждения возрастает при потенциале подложки $U_n \leq -150$ В. Наиболее технологически приемлемые значения потенциала подложки, обеспечивающие максимальную производительность, находятся в интервале от -10 до -150 В. В наших условиях параметр решетки в пределах ошибки эксперимента не зависел от потенциала подложки и несколько превосходил параметр решетки литого Al ($a = 4,049$ Å). В отличие от параметра решетки размер областей когерентного рассеивания с увеличением потенциала подложки несколько понижался. Не было замечено существенного влияния потенциала подложки на морфологию поверхности получаемых покрытий. Типичная морфология пленки алюминия на медной подложке показана на рис. 19а. Как видно из рисунка, покрытия Al имеют достаточно гладкую поверхность, типичную для покрытий, получаемых во второй зоне диаграммы Мовчана–Демчишина [20].

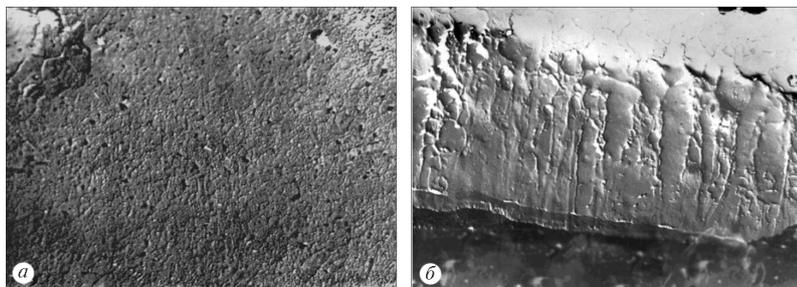


Рис. 19. Морфология поверхности (а) и структура (б) алюминиевого покрытия на медной водоохлаждаемой подложке при $U_n = -(10-12)$ В, $h = 5,3$ мкм, $\times 4500$ (а); $U_n = 0$, $h = 6$ мкм, $\times 7500$ (б)

при осаждении покрытия).

Столбчатая структура формируется при температурах от $0,3$ до $0,5 T_{пл}$ (температуры плавления) [20]. Для алюминия это – 200 до 330 °С. Такой температурный интервал характеризуется высокой поверхностной диффузией конденсируемых атомов, приводящей к образованию столбчатой структуры.

Обычно при получении покрытий ионными методами происходит сдвигка температурного интервала зон Мовчана–Демчишина в низкотемпературную область. Слабое влияние потенциала подложки на структуру покрытий Al, по-видимому, связано с тем, что при осаждении покрытий Al на подложку при $T_n \geq 300$ °С поверхностная диффузия Al уже проходит достаточно эффективно. Дополнительная стимуляция поверхностной диффузии за счет энергии ионов при ионно-плазменном осаждении [44] при этом существенно не влияет на структуру получаемых покрытий. В этой связи целесообразно в качестве оптимальных значений потенциала подложки выбирать такие, при которых будут наиболее высокие скорости осаждения и минимальные энергетические потоки на поверхность изделия, т. е., наиболее оптимальные значения потенциала подложки соответствуют интервалу от -10 до -50 В.

На рис. 19б показана микрофотография поперечного шлифа Al покрытия, полученного на водоохлаждаемой подложке. Покрытия имеют столбчатую структуру с размером зерен $D \leq 1,5$ мкм, что типично для второй зоны Мовчана–Демчишина. Переходная зона между покрытием и подложкой, по-видимому, представляет собой интерметаллидный слой, образовавшийся во время ионной очистки подложки (когда T_n может достигать $120-130$ °С и уменьшаться за $3-4$ мин до комнатной температуры

Хотя пленки Al в отличие от литого металла имеют относительно большую область пассивности, нарушение пассивного состояния поверхности происходит практически при тех же значениях потенциала, что и для литого алюминия. Такое электрохимическое поведение пленок Al, по-видимому, может быть обусловлено некоторыми различиями в составе и структуре оксидной пленки, возникающей на их поверхности. Но неустойчивой эта пленка становится при тех же условиях, что и оксидная пленка на литом Al.

Таким образом, при конденсации алюминиевых пленок вакуумно-дуговым методом их морфология, структурные и электрохимические характеристики в диапазоне напряжений на подложке от -10 до -100 В слабо зависят от потенциала подложки.

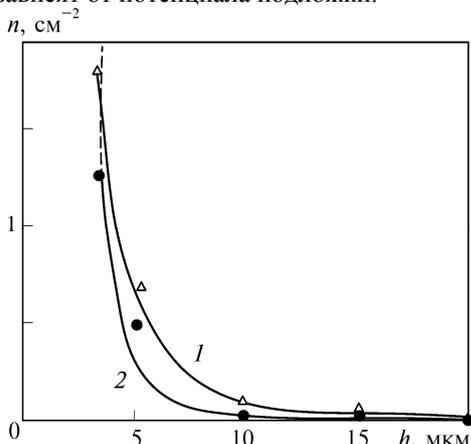


Рис. 20. Зависимость сквозной пористости покрытия от его толщины
 1 – чистый Al; 2 – двухслойное покрытие Al+Al₂O₃

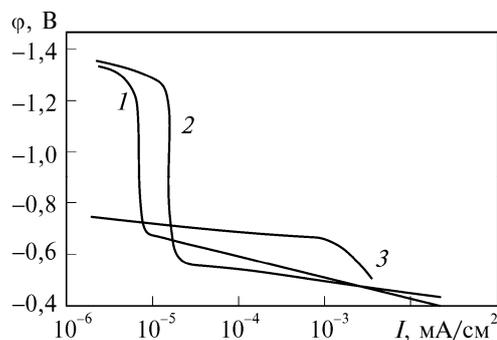


Рис. 21. Анодные поляризационные потенциодинамические кривые Al-покрытий, полученных на водоохлаждаемой медной подложке, в водном растворе 0,5Н NaCl + 0,5Н Na₂SO₄
 1 – U_n = -20 В, 2 – U_n = -100 В; 3 – литой алюминий

Необходимым качеством покрытий, предназначенных для коррозионной защиты материалов, является отсутствие в них сквозных пор, через которые возникает контакт агрессивной среды с защищаемой поверхностью. На рис. 20 приведена зависимость плотности сквозных пор от толщины покрытия. Из рисунка следует, что двухслойные покрытия Al+Al₂O₃ обладают низкой пористостью при толщине $h \sim 10$ мкм, в то время как покрытия, получаемые традиционными методами, становятся беспористыми при толщине 20–30 мкм.

Беспористыми пленки Al становятся при толщине 10 мкм, что значительно меньше, чем в пленках, получаемых традиционным методом. Для значительного повышения коррозионной стойкости обычные пленки требуют дополнительной защиты. Этот вывод наглядно подтверждается результатами испытаний образцов урана с алюминиевым покрытием (рис. 21).

Оксидные покрытия. При синтезе оксидных покрытий дополнительным технологическим фактором, по сравнению с процессом осаждения металлических пленок, является парциальное давление кислорода в камере. Естественно ожидать, что этот параметр будет существенно влиять на скорость осаждения, структуру и свойства покрытий.

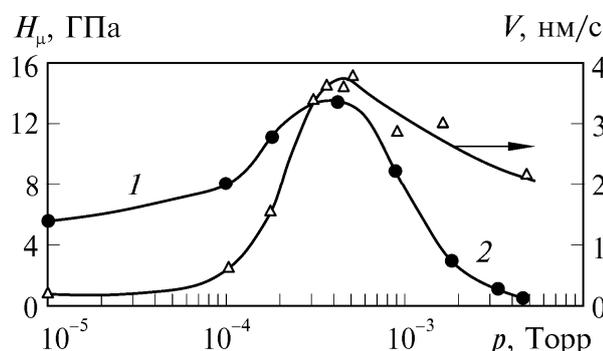


Рис. 22. Зависимость скорости конденсации и микротвердости покрытия от давления кислорода

Зависимость скорости конденсации от давления кислорода в камере представлена на рис. 22 (кривая 1). Увеличение скорости конденсации покрытия при росте давления кислорода до $6,6 \cdot 10^{-2}$ Па ($5 \cdot 10^{-4}$ Торр) связано, по-видимому, с увеличением объема алюминиевой пленки при поглощении кислорода, а также с изменением состава плазменного потока, взаимодействующего с молекулами газа [40]. Изменение состава плазмы может быть обусловлено высоким значением сечения перезарядки многозарядных ионов металла на молекулах газа. Происходящее при этом уменьшение среднего заряда ионов в плазме в условиях отсутствия потенциала подложки приводит к снижению средней энергии конденсируемых частиц. Данное явление вследствие сильной зависимости коэффициента конденсации алюминия от энергии может привести к росту скорости конденсации при увеличении давления кислорода. Снижение скорости конденсации покрытия, наблюдаемое с дальнейшим повышением давления (свыше $\sim 6,6 \cdot 10^{-2}$ Па), связано с упругим рассеянием ионов на молекулах газа при их движении от источника плазмы к подложке.

Характер зависимости микротвердости от давления кислорода (рис.22, кривая 2) аналогичен

рассмотренной зависимости $V(p)$. При этом максимальное значение микротвердости H_{μ} и удельного сопротивления ρ получены при давлении $P = 5 \cdot 10^{-4}$ Торр. Высокие значения этих параметров ($H_{\mu} = 14$ ГПа, $\rho \sim 10^9$ Ом·см) свидетельствуют о высоком процентном содержании в покрытии фазы Al_2O_3 .

Покрытия, полученные конденсацией фильтрованного плазменного потока, практически не содержат дефектов, характерных для конденсатов, осажденных в прямом потоке.

Микротвердость синтезированных пленок в значительной степени определяется соотношением потоков плазмы Al и O_2 и изменяется от ~ 50 до 1200 МПа с увеличением давления O_2 на два порядка. По-видимому, отношение потока молекул O_2 к потоку ионов Al (I_{O_2} / I_{Al}) является преобладающим параметром, определяющим содержание кислорода в покрытии.

Наблюдаемое насыщение содержания кислорода в покрытии при высоких значениях I_{O_2} / I_{Al} , по-видимому, обусловлено уменьшением вероятности взаимодействия атома кислорода с атомами Al вследствие повышения количества (в ближайшем окружении атома кислорода) уже связанных в оксид атомов Al и соответственно повышения вероятности десорбции атома кислорода.

Зависимость содержания кислорода в покрытиях от соотношения потока молекул кислорода к потоку ионов алюминия (от давления кислорода в вакуумной камере) носит иной характер, чем, например, зависимость содержания азота в титановых покрытиях [45]. Отсутствие четко выраженных двух диапазонов давления реакционного газа и слабая зависимость содержания кислорода в покрытии от параметров плазмы свидетельствуют о том, что для Al, осаждаемого в атмосфере O_2 , весь процесс формирования покрытий происходит во втором диапазоне давлений, определенном в работе [45]. Для N_2 этот диапазон соответствует давлениям $\geq 6,67 \cdot 10^{-2}$ Па и характеризуется тем, что молекулы реакционного газа достаточно активированы и содержание азота в покрытии определяется только скоростью подачи ионов металла на подложку. При этом практически все молекулы реакционного газа, попадающие на подложку, имеют энергию, достаточную для вступления в реакцию синтеза, которая превышает некое пороговое значение $Q_{пр}$, в первом приближении равное значению энергии диссоциации молекулы газа.

В случае синтеза оксида алюминия при осаждении покрытий в присутствии кислорода это пороговое значение энергии ниже, чем в случае нитридных покрытий, так как энергия диссоциации молекулы O_2 ниже, чем молекулы N_2 (5,1 эВ против 9,76 эВ соответственно). Следовательно, при осаждении Al в атмосфере O_2 не требуется активации реакционного газа и практически все молекулы, попадающие на подложку, имеют энергию, достаточную для вступления в реакцию синтеза. Поэтому содержание кислорода в покрытиях в первую очередь определяется подачей вещества в реакционную зону (на подложку), т. е., отношением потока молекул O_2 к потоку ионов Al.

Поскольку энергия активации реакции синтеза оксида алюминия при осаждении в атмосфере кислорода достаточно низка, следует ожидать слабой зависимости содержания кислорода в покрытии от температуры подложки

Рентгеноструктурный анализ показал, что покрытие состоит из дисперсных включений чистого Al и α -фазы Al_2O_3 . Причем наличие большого диффузного фона на дифрактограмме указывает на присутствие в пленках аморфных и ультрадисперсных оксидов алюминия. С повышением содержания кислорода в покрытии происходят увеличение параметра решетки и резкое уменьшение размеров ОКР. Параметр решетки достигает максимума при 20–30 ат. % кислорода, а при дальнейшем росте содержания кислорода уменьшается до исходного значения, практически совпадающего с параметром решетки литого Al. Размер областей когерентного рассеивания при дальнейшем повышении содержания кислорода (от 20 до 50 ат. %) изменяется слабо и практически остается постоянным и равным ~ 100 Å.

Некоторый рост размера ОКР наблюдается при повышении содержания кислорода в покрытии более 50 ат. %. Размер ОКР α -фазы Al_2O_3 значительно меньше зависит от содержания кислорода и растет от 50 до 100 Å с повышением содержания кислорода от 20 до 57,7 ат. %. Одновременно с измельчением зерен происходит увеличение внутренних напряжений, которые достигают максимума при 40–50 ат. % кислорода.

Существенного влияния потенциала подложки на параметр решетки и на размер ОКР не обнаружено. Измельчение структуры покрытий, наблюдаемое при повышении содержания в них кислорода, очевидно, связано с тем, что при повышении давления кислорода в вакуумной камере, а значит и при повышении содержания кислорода в покрытиях, по границам растущих зерен выпадает оксид алюминия, тормозящий рост зерен. Формируется структура, представляющая собой зерна алюминия, окруженные пленкой оксида. Покрытия, имеющие такую структуру, должны иметь повышенную коррозионную стойкость, обусловленную тем, что каждое зерно Al защищено оксидной пленкой, что будет препятствовать развитию питтинговой коррозии. Кроме того, такие покрытия в зависимости от размеров зерен Al могут сохранять свои проводящие свойства при достаточно большом содержании в них оксида.

Коррозионная стойкость покрытий с большим содержанием оксида исследовалась электрохимическим методом. Установлено, что с повышением содержания кислорода в покрытии коррозионная стойкость существенно повышается. Так, покрытия, содержащие более 40 ат. % кислорода, пассивированы во всей области исследованных потенциалов.

Следует отметить, что равновесный электродный потенциал покрытий, содержащих оксид алюминия,

существенно зависит от содержания в них кислорода. С повышением его содержания электродный потенциал покрытий несколько возрастает и почти достигает значения стандартного равновесного электрохимического потенциала для реакции



равного $\varphi_0 = -1,46$ В относительно хлорсеребряного электрода. Затем электродный потенциал при содержании кислорода в покрытии от 20 до 40 ат. % изменяется слабо. При содержании кислорода в покрытии свыше 40 ат. % значение электродного потенциала резко уменьшается до значения электродного потенциала литого алюминия.

Покрытия из $\text{Al} + \text{O}_2$ по сравнению с покрытиями из чистого Al имеют более высокую коррозионную стойкость и могут вследствие высокого электроотрицательного потенциала обеспечивать защиту урана и других металлов в порах и микротрещинах покрытия. Поскольку электрохимические свойства покрытий, по-видимому, в основном определяются толщиной оксидной пленки, окружающей зерна алюминия, защитные свойства покрытий должны зависеть от размера зерен, а значит – и от температуры подложки. Поэтому, возможно, при достаточно высоких температурах осаждения оптимальный интервал содержания кислорода в покрытии может несколько измениться.

Покрытия из алюминия, осаждаемые в кислороде, представляют собой довольно неравновесные структуры, имеющие высокий уровень дефектности. Кроме того, как отмечалось выше, они содержат α -фазу Al_2O_3 , а также аморфные и ультрамелкодисперсные оксиды алюминия. Поэтому в процессе хранения в покрытиях могут происходить различные релаксационные процессы, вызывающие старение. Такие пленки ($h \sim 100 \text{ \AA}$), выдержанные при комнатной температуре в течение 6 месяцев, показали увеличение электросопротивления с 750 до 2000 Ом/см², в то время как средний размер зерен уменьшился с 170 до 120 \AA . При выдержке в комнатных условиях в течение 10 месяцев микротвердость покрытий, полученных на водоохлаждаемой подложке, возросла на 5–30 % в зависимости от содержания в них кислорода. Хотя, возможно, в покрытиях, полученных при более высоких температурах подложки, процессы старения будут проявляться менее заметно. Недостатком этих покрытий является их высокая хрупкость, что может привести к растрескиванию покрытий в процессе эксплуатации, особенно в случае использования толстых покрытий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе систематизированы данные по результатам экспериментальных исследований важной для ядерной энергетики проблемы поверхностной антикоррозионной защиты урана и его сплавов. Рассмотрены однокомпонентные и многокомпонентные материалы, пригодные для использования в качестве плёнообразующих при синтезе их вакуумно-дуговым методом. Проведен сравнительный анализ коррозионной стойкости покрытий различного состава в условиях эксплуатации их в активной зоне ядерных реакторов, а также стойкости их против атмосферной и гидридной коррозии. Рассмотрены физико-химические механизмы процессов, ответственных за формирование защитных свойств покрытий: распыление поверхности урана в процессе очистки бомбардировкой ионами металлической плазмы, формирование переходной зоны между ураном и покрытием; описаны защитные характеристики металлических и композитных покрытий, в том числе таких наиболее перспективных как покрытия из титана, циркония и алюминия в сочетании с его оксидами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Orlov V.K., Teplinskaya V.M. Osobennosti struktury martensitnykh α -faz v splavakh urana s perekhodnymi metallami // Atomnaya energiya.– 1999.– Vol. 86. - No.2. - P. 113–126.
2. Belous V.A. Ionno-plazmennaya obrabotka poverkhnosti konstruktsionnykh materialov // Oborudovaniye i instrument.– 2005. – No.12(71).– P. 12–16.
3. Tomashov N.D. Titan i korrozionnostoi'kiye splavy na yego osnove.– M.: Metallurgiya, 1985.– 80 s.
4. Kolotyrykin Ya.M. Metall i korroziya.– M.: Metallurgiya, 1985. – 88 s.
5. Galactionova N.A. Vodorod v metallakh. – M.: Metallurgiya, 1967. – 303 s.
6. Geld P.V., Ryabov R.A. Vodorod v metallakh i splavakh. – M.: Metallurgiya, 1974. – 872 s.
7. Pokhodnya I.K. Problemy svarki vysokoprochnykh nizkolegirovannykh stalei // Suchasne vaterialoznavstvo XXI storichcha.– K.: Naukova dumka, 1999. – S. 31–69.
8. Albrecht W.M., Mallet M.W. Reaction of Hydrogen with Uranium // J. Electrochem. Soc. – 1956. – Vol.103, No. 7. – P. 404–409.
9. Volkov V.E., Khaldeyev G.V., Ryabov R.A. Vliyanie tonkoi struktury na vodorodopronitsayemost zheleza // Izv. Vuzov. Fizika. – 1976. – No.11. – P. 18–21.
10. Lyasnikov V.N., Ukrainski V.S., Bogatyryov G.F. Plazmennoye napylenie pokrytii' v proizvodstve izdelii' elektronnoi tekhniki.– Saratov: Izdatel'stvo Saratovskogo universiteta, 1985. – 200 s.
11. Van Deventer E.H., Mac Garen V.A., Moroni V.A. Hydrogen permeation characteristics of aluminium-coated and aluminium-modified steels // J. Nucl. Mater. – 1980. – Vol.88. – No.1. – P. 168–173.
12. Bowher J., Percy G.R. The effect of a tin barrier layers on the permeability of hydrogen through mild steel and ferritic stainless steel // Met. Trans. – 1985. – Vol. 15. – No. 7–12. – P. 2043–2045.
13. Saenko V.A. Discharges with the Electrode Homogeneously Evaporated in Vacuum // XVIII ISDEIV. – Eindhoven, 1998. – P. 709–712.

14. Bland R.D., Kominiak A.J., Mattox D.M. Effect of ion bombardment during deposition // J. Vac. Sci. – 1974. – Vol. 11. – No. 4. – P. 671.
15. Blinov I.G., Dorodnov A.M., Minai'chev V.E. / Elektronnaya tekhnika. Ser. 7. –1974. – No.8(269).– 47 s.
16. Aksyonov I.I. Vakuumnaya duga v erozionnykh istochnikakh plazmy. – Kharkov: NNTs KhFTI.– 2005.– 212 s.
17. Aksyonov I.I., Andreev A.A., Belous V.A., Strel'nitskiy V.E., Khoroshikh V.M.. Vakuumnaya duga – istochniki plazmy, ocazhdeniye pokrytij, poverkhnostnoye modifitsirovaniye. – Kiev: Naukova Dumka, 2012. – 727 s.
18. Belous V.A., Kartmazov G.N., Leonov S.A. i dr. Poristost' kondensatov khroma, poluchaemykh iz plazmy vakuumnoi dugi // VANT. – 1998. – Vol.4(70). – No.3(69). – S.143–145.
19. Belous V.A., Kartmazov G.N., Safonov V.I. Vliyanie koeffitsienta aktivatsii atomno-ionnogo potoka na mikrotverdoct' kondensatov khroma // VANT. – 1998. – No.5(71). – S.143–145.
20. Movchan B.A., Demchishin A.V. Issledovanie struktury i svoystv tolstykh vakuumnykh kondensatov nikelya, titana, volframa // Fiz. Met. i metallovedenie. – 1969. – No. 8. – S.653–660.
21. Beyer K., Hübschmann K. Korrosions beständigkeit von Aluminiumen sver-faren. (Teil. 2) // Metalloberfläche. – 1985. – Vol. 38. – No. 5. – P. 178–192.
22. Raspylenie tvorydykh tel ionnoi' bombordirovkoi' / Pod red. R.Berisha. Vyp.1. – M: Mir, 1984. – 267s.
23. Belous V.A., Kartmazov G.N., Mironov S.A. Poristost' vakuumnykh kondensatov i metody eyo opredeleniya. Preprint / Obzor.– M: TsNIIatominform. – 1984. – 36s.
24. Raspylenie tvorydykh tel ionnoi' bombordirovkoi' / Pod red. R.Berisha. Vyp. 2.– M: Mir, 1986. S. 318–322, 339–360.
25. Cantagrel M., Marchal M. Argon ion etching in reactive gas // J. Mater. Sci. – 1973. – Vol.8. – No.12. – P. 1712–1716.
26. Aksyonov I.I., Khoroshikh V.M. Potoki chastits i massopereenos v vakuumnoi duge: obzor.– M: TsNIIatominform, 1984. – 33s.
27. Masaya Javari. Surface layer characteristics of ion—implanted metals // Thin Solid Films. – 1983. – Vol.101. – No. 3. – P. 223–231.
28. Makarets N.I., Fal'ko T.L., Fedorenko A.M. Predelnye dozy ionnogo legirovaniya metallov // Fiz. Magnit. Materialov.– 1983.– Vol.55. – No. 3. – S.421–425.
29. Makarets N.I., Fal'ko T.L. Statsionarnye kontsentratsii i predel'nye dozy ionno-implantirovannykh primesei // Poverkhnost'. Fiz. Khim. Mekh. – 1985. – No. 1. – S.116.
30. Makarets N.I., Fal'ko T.L., Fedorenko A.M. Raspylenie poverkhnosti misheni I radiatsionno-stimulirovayyaya diffuziya // Poverkhnost'. Fiz. Khim. Mekh. – 1984. – No. 5. – S.29–31.
31. Carter G., Nobes M.L., Whitton B.B. The formation of stations on oblique during sputtering // Vacuum. –1983. – Vol. 33. – No.7. – P. 373–380.
32. Tolmatshov V.E. Ochistka poverchnosni stali v tleyushchem razryade // Fiz. i khimiya obrabotki materialov.– 1978. – No. 3. – S.42.
33. Andreyev A.A., Gavrilko I.V., Kunchenko V.V. Issledovanie nekotorykh svoystv kondensatov Ti–N, Zr–N, poluchennykh osazhdeniem plazmennyykh potokov v vakuume // Fiz. i khimiya obrabotki materialov.– 1980. – No. 3. – S. 64–67.
34. Ivanitskiy G.F., Petrov V.I. Ionno-plazmennaya obrabotka materialjv. – M.: Radio i svyaz', 1986.– S. 61–66.
35. Allen G.C. The passivation of uranium metal surfaces by N⁺ bombardment – the formation of UN // INIS. – 1988. – No.15–19. – P. 6537.
36. Adda G., Philibert P. // Acta met. – 1960. – Vol.8. – No.9. – P. 700–710.
37. Belous V.A. Vakuumno-dugovye ionno-plazmennyye pokrytiya dlya zashchity ot atmosferno korrozii // Stroitel'stvo, materialovedenie, mashinostroenie. – 2001. – No.12. – S.72.
38. Fiziko-khimicheskie svoi'stva elementov: Spravochnik / Pod red. Samsonova G.V. – Kiev: Naukova Dumka, 1965.– 807 s.
39. Kunchenko V.V., Pavlov V.S. Svoistva kondensatov na osnove splava Zr + 1%Nb, poluchennykh osazhdeniem plazmy vakuumnogo dugovogo razryada // Trudy XIV mezhdunar. konf. po fizike radiats. yavlenij i radiates. materialovedeniyu. – Alushta, Krym.– 2000.– S.248.
40. Aksyonov I.I., Belous V.A., Padalka V.G., Khoroshikh V.M. Poluchenie pokrytij na ocnove okisi aliuminiya iz separirovannogo potoka plazmy vakuumnoi dugi // Fizika i khimiya obrabotki materialov.– 1977.– No.6.– S.89–92.
41. Belous V.A., Khoroshikh V.M., Leonov S.A. Antikorrozionnye svoi'stva pokrytij na osnove alyuminiya I yego okislov, osazhdaemykh bz separirovannykh potokov plazmy valuumnoi' dugi // Trudy III Mezhdunar. symp. "Vakuumnye tekhnologii i oborudovanie – Kharkov, Ukraina, 1999.– S.25–28.
42. Beyer K., Hübschmann K. Korrosionbeständigkeit von Aluminiumen under definierten Herstellungs und Verarbeitangserverfahren. (Teil 2) // Metalloberfläche. – 1984. – Vol.38. – No.5. – P. 178–191.
43. Rachev Kh, Stefanova S. Spravochnik po korrozii.– M: Mir,1980. – S.123–124.
44. Higham P.A., Teer D.Z. Influence of the deposition parameters on the structure of ion-plated chromium // Thin Solid Films. – 1979. –Vol.58. – P.121–125.
45. Aksyonov I.I., Bren' V.G., Padalka V.G., Khoroshikh V.M. Ob osobennostyakh protsessa sinteza nitridov pri kondensatsii plazmy metallov // Khimiya vysokikh energij. – 1983. –Vol.17. – No.3. – S. 263–265.

PACS: 41.60.-m

EMISSION OF COMPOSITE PARTICLES IN A CONSTANT ELECTRIC FIELD**S.V. Slipushenko^{*}, A.V. Tur^{**}, V.V. Yanovsky^{*}, Yu.N. Maslovsky^{*}**

^{*}*Institute of Single Crystals, National Academy of Sciences of Ukraine
pr. Lenina 60, Kharkov, 61001 Ukraine
V. N. Karazin Kharkiv National University
Svobody Sq. 4, 61022, Kharkiv, Ukraine
E-mail: yanovsky@isc.kharkov.ua*

^{**}*Universite de Toulouse [UPS], CNRS, Institut de Recherche en Astrophysique et Planetologie
9 avenue du Colonel Roche, BP 44346, 31028 Toulouse Cedex 4, France
E-mail: Anatoly.Tour@irap.omp.eu*

Received September 4, 2014

The spectrum of emission of a composite particle with one degree of freedom in a constant electric field is obtained in the paper. The effectiveness of emission of such particle is compared with the structureless particle having the same parameters. The power of emission of composite particle is several digits more than that of a structureless particle. The dependence of the main characteristics of the emission spectrum on the parameters of the composite particle is discussed.

KEY WORDS: composite particle, spectrum of emission, constant electric field, internal degrees of freedom

ИЗЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНОЙ ЧАСТИЦЫ В ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ**С.В. Слипушенко^{*}, А.В. Тур^{**}, В.В. Яновский^{*}, Ю.Н. Масловский^{*}**

^{*}*Институт монокристаллов НАН Украины
пр. Ленина 60, 61001, Харьков, Украина
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
пл. Свободы, 4, 61022, Харьков, Украина*

^{**}*Universite de Toulouse [UPS], CNRS, Institut de Recherche en Astrophysique et Planetologie
9 avenue du Colonel Roche, BP 44346, 31028 Toulouse Cedex 4, France*

В работе получен спектр излучения композитной частицы с одной заряженной внутренней степенью свободы в постоянном электрическом поле. Проведено сравнение эффективности излучения такой частицей с бесструктурной, обладающей такими же параметрами. Мощность излучения композитной частицы превышает на несколько порядков мощность излучения бесструктурной. Обсуждается зависимость основных характеристик спектра излучения от параметров композитной частицы.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: композитной частицы, спектра излучения, постоянное электрическое поле, внутренние степени свободы

ВИПРОМІНЮВАННЯ КОМПОЗИТНОЇ ЧАСТИНКИ В ПОСТІЙНОМУ ЕЛЕКТРИЧНОМУ ПОЛІ**С.В. Сліпушенко^{*}, А.В. Тур^{**}, В.В. Яновський^{*}, Ю.Н. Масловський^{*}**

^{*}*Інститут монокристалів НАН України
пр. Леніна 60, 61001, Харків, Україна
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
м. Свободи, 4, 61022, Харків, Україна*

^{**}*Universite de Toulouse [UPS], CNRS, Institut de Recherche en Astrophysique et Planetologie
9 avenue du Colonel Roche, BP 44346, 31028 Toulouse Cedex 4, France*

У роботі отримано спектр випромінювання композитної частинки з одним зарядженням внутрішнім ступенем свободи в постійному електричному полі. Проведено порівняння ефективності випромінювання такою частинкою з безструктурної, що володіє такими ж параметрами. Потужність випромінювання композитної частки перевищує на кілька порядків потужність випромінювання безструктурної. Обговорюється залежність основних характеристик спектра випромінювання від параметрів композитної частинки.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: композитна частинка, спектр випромінювання, постійне електричне поле, внутрішні ступені свободи.

As nanotechnologies make constant progress, it becomes important to study systems with small number of degrees of freedom. There is a number of reasons for it. Firstly, from general point of view, every particle has finite dimensions and, respectively, degrees of freedom. That's why abstract idea about particles as point objects has certain restrictions. Finding out the influence of size finitude and internal degrees of freedom upon the particles behaviour is an important direction of studies. Secondly, the tendencies to miniaturization of different mechanisms and to creation of robots and nanorobots lets one experimentally implemented systems with a small number of internal degrees of freedom. In a sense, multifunctional nanomechanisms must have a small, but sufficient for chaotic modes to arise, number of internal degrees of freedom. The presence of chaotic mode enables various rearrangements of functioning modes and, in fact, embodies multifunctionality. The reason of multifunctionality in the presence of chaos is connected with possibility to rearrange modes of movement without changing the device itself, in particular, periodic movements. Such possibility is defined by the presence of countable number of unstable periodic orbits in the chaotic region of phase space. That's

why, using special technique of control, one can rearrange the frequency of periodic movements and, in that way, influence the frequency of emission. As the simplest among such devices, we can regard molecules of rotaxanes and “nanopeapods” [5-7]. It is of great importance to find out how efficiently such a system will emit. To prove the efficiency of emission, one can limit oneself to a simple model of composite particle with one internal degree of freedom and, respectively, one period of movement. In this case, the above-mentioned possibility to rearrange the frequencies is absent, but the quality character and properties of emission will be the same. To be more precise, as it is shown below, the frequencies rearrangement does appear in this case, but according to a different mechanism. In our paper, we concentrate exactly upon the efficiency and emission properties of such a system, which can be regarded as a converter of constant electric field into electromagnetic radiation. It is the study of such systems that we discuss in our paper.

In the paper, the spectrum of emission is obtained for a composite particle with one charged internal degree of freedom in the constant electric field. The dependence of the main characteristic of this emission spectrum upon the parameters of the composite particle is discussed. The possibility to control the emission frequency by changing the value of the electric field is shown. A considerable efficiency of such particle emission is found out compared to the emission of a structureless one with the same characteristic parameters. The emission power of the composite one exceeds the emission power of a structureless one by several digits.

The general aim is an investigation the properties of the radiation of a structurally complex charged particle, which has internal degrees of freedom.

THE EMISSION OF A CHARGED COMPOSITE PARTICLE

Let us consider the emission arising when a charged composite particle is moving in the constant electric field. By a charged composite particle we mean a particle consisting of a neutral shell and a charged internal particle (Fig. 1). The internal particle moves freely, absolutely elastically colliding with the shell. Though the structure of such a particle is rather simple, the results can be easily generalized for more complicated cases.

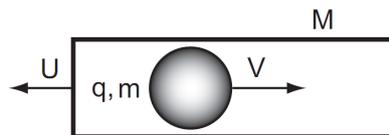


Fig.1. The structure scheme of composite particle moving in constant electric field E . The internal particle with the charge q has mass m . The shell is neutral with mass M . The velocity of the shell is lettered as U , and that of the internal particle – as V .

The movement of the composite particle with the charged internal particle in the constant electric field has been thoroughly studied in. It is found out that such particles can be in two different modes of movement. In the first mode, the internal particle periodically collides with only one wall of the shell, and in the other mode – with both walls alternately. It is important to note that in both cases the movement is periodic. In the first case the velocity of the internal particle in the moments of collision with the shell t_n is described by a simple formula:

$$V_n = n \frac{2m}{m+M} (U_0 - V_0) + V_0.$$

The typical graph of shell and the internal particle velocity dependence upon time is shown in Fig.2. The oscillation period is defined by the relation [8]:

$$\tau = \frac{2m}{qE} (U - V),$$

here $U - V$ is the difference of velocities of the shell and the internal particle in the moment of their collision, E is the electric field strength, and q is the charge of the internal particle.

Considering the movement of the charged internal particle in detail, one can notice that it is the composition of uniformly accelerated movement and periodic collisions with the neutral shell. So, the total emission of the composite particle consists of the deceleration emission and the emission of uniformly accelerated charge. The interference of these components will cause an emission with a special spectrum to arise.

In nonrelativistic case, the emission of the charge, moving with acceleration into a solid angle at a certain frequency is described by a simple formula:

$$\frac{dI(\omega)}{d\Omega} = \frac{q^2}{4\pi^2 c^2} \sin^2 \theta \left| \int \dot{v} e^{i\omega t} dt \right|^2.$$

The angle θ is counted off the direction of the charge movement. The angular dependence $\sin^2 \theta$ is characteristic for the emission of a charge moving with nonrelativistic velocity. Such dependence means that the emission mostly takes place into a plane, which is perpendicular to the direction of the particle movement. Since we limit ourselves to

the case of nonrelativistic velocities, then in order to obtain the spectral dependence it is enough to make a Fourier transform of the particle acceleration $\dot{v}(t)$.

Let us consider the spectral distribution of emission for a composite particle emission moving in the constant electric field during the time T . Taking into account that the acceleration of the internal particle has a periodic component with a period τ , it is convenient to choose the general time of the movement multiple of this period duration $T = N\tau$. One can imagine the movement of the internal particle as uniformly accelerated movement with consecutive strikes. So the dependence of the acceleration on time has the following form:

$$\dot{v}(t) = a + \sum_{n=0}^N \Delta v \delta(t - t_n),$$

with Δv being the leap of velocity of the internal particle after collision with the shell, and $t_n = n\tau$. Using Fourier transform $a(t) = \dot{v}(t)$, we obtain the emission spectrum of the composite particle:

$$\frac{dI(\omega)}{d\Omega} = \frac{q^2}{4\pi^2 c^2} \sin^2 \theta \left| \int_0^T a e^{i\omega t} dt + \Delta v \sum_{n=0}^N e^{i\omega t_n} \right|^2.$$

The first summand corresponds to the emission of the particle with uniformly accelerated motion. As it was discussed, e.g. in, such emission is difficult to observe. Really, at $T \rightarrow \infty$ the spectrum of the uniformly accelerated particle emission changes into δ -function.

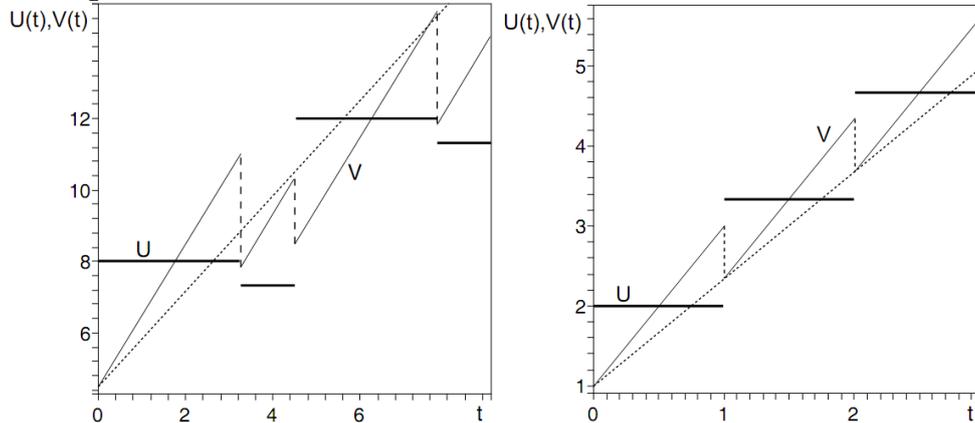


Fig.2. A typical example of dependence of the shell velocity U and the charged internal particle velocity V on time. The left graph corresponds to the movement mode with the internal particle colliding with both walls of the shell. The right one concerns the mode with the internal particle colliding with only one wall of the shell. The dashed line shows, for comparison, the movement of a structureless particle with mass $M + m$ and charge q .

In other words, such an emission will be concentrated on very low frequencies. So, this component may be not considered. The contributions of separate collisions of the internal particle with the c shell can be easily summed up, since the collisions take place between the same lapses of time $t_n = n\tau$. As a result, the spectrum of the emission takes the form:

$$\frac{dI(\omega)}{d\Omega} = \frac{q^2 \sin^2 \theta}{4\pi^2 c^3} \left(\frac{2M(U_0 - V_0)}{M + m} \right)^2 \frac{\sin^2 N\omega\tau / 2}{\sin^2 \omega\tau / 2}.$$

The graph of a typical emission spectrum is shown in Fig.3. It is easy to see that the maximum value of the emission power is achieved at frequencies multiple by $\omega = \frac{\Omega_0}{2} = \frac{\pi}{\tau} = \frac{\pi q E}{2m(U_0 - V_0)}$ and at these frequencies it is

$$\frac{q^2 \sin^2 \theta}{4\pi^2 c^2} N^2. \text{ The characteristic width of the peaks } \Delta\omega \text{ is also easy to evaluate, and it coincides with } \Delta\omega \approx \frac{\pi}{\tau N}.$$

So, the spectrum turns out to be concentrated on the main frequency of internal particle collisions with the shell and on the frequencies multiple to it. In the formula obtained, the amplitude of the peaks on multiple harmonic components is constant with frequency increase. A similar problem is observed also at obtaining of deceleration emission spectrum and at a separate collision. The solution of this problem is trimming the spectrum at a certain frequency. For a separate collision, the value of this frequency is defined by the characteristic time of colliding of the

shell and the internal particle τ_{coll} . So, in the case of charged composite particle the linear spectrum of the emission is also trimmed for the same reason at frequency $\omega_{max} \sim 1/\tau_{coll}$. Being aware of the spectral emission of the composite particle, let us calculate the average power of composite particle emission:

$$P_{comp} = \frac{2q^2}{3\pi c^3} \left(\frac{\Delta v}{\tau_{col}} \right)^2 \frac{\tau_{col}}{\tau} = \frac{2q^2}{3\pi c^3} (a_{col})^2 \frac{\tau_{col}}{\tau}.$$

a_{col} being the acceleration of the internal particle at the collision with the shell. To compare how many times the composite particle is more effective emitter compared to a structureless particle, it is enough to compare the power obtained with the full power of the emitted structureless particle with mass $m + M$ and charge q in the electric field E . This power is easy to obtain by means of the well-known Larmor formula:

$$P_{solid} = \frac{2q^2}{3c^3} \dot{v}^2 = \frac{2q^2}{3c^3} \left(\frac{qE}{m + M} \right)^2.$$

Comparing the emission powers obtained, one can evaluate the efficiency of composite particle emission compared with that of a structureless one. Really, they are related as

$$\eta = \frac{P_{comp}}{P_{solid}} = \frac{2a_{col}^2 (U_0 - V_0)}{\pi(qE/m)\tau_{col}} \sim \frac{\tau}{\tau_{col}}.$$

Moreover, taking into account that the internal particle velocity change during the time of collision is comparable to its change during the time between the collisions, the efficiency can be evaluated in a simple correlation:

$$\eta \sim \frac{\tau}{\tau_{col}}.$$

The time of collision of internal particle with the shell is usually very small compared to the time between separate strikes upon the walls. So the composite particle, as an emitter, turns out several digits more efficient than a structureless particle.

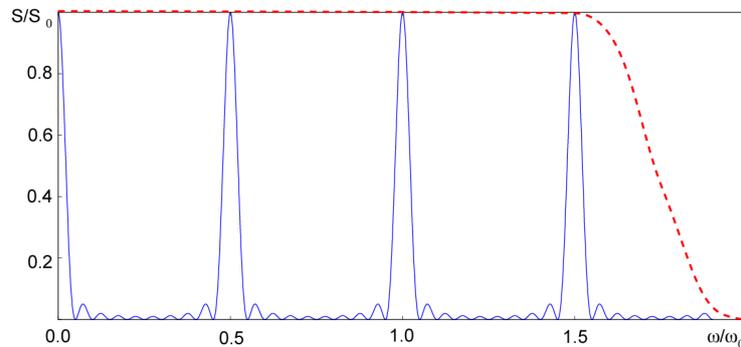


Fig.3. A typical emission power spectrum of a charged composite particle.

Here $\Omega_0 = \frac{2\pi}{\tau}$ is the frequency of colliding of internal particle and the shell.

Let us now discuss the influence of the medium on the emission of such systems from the qualitative point of view. It should be noted that such influence is rather easy to take into account. Let us explain it on the most realistic case of shell friction on the medium. If the energy passed to the shell at collision with the internal degree of freedom is less than the energy spent on the friction during the period of movement, which corresponds to the case of low friction, the average tempo of shell acceleration will reduce, but in all the rest the character of composite particle movement and its emission will be preserved. The friction increased, the movement mode arises with the average velocity of shell movement is preserved, the movement of internal degree of freedom is preserved qualitatively. Even at bigger friction when the average velocity of the shell movement becomes arbitrary small, the periodicity of the internal degree of freedom movement is preserved and so the character of such system emission is preserved qualitatively. In this case, the spectrum of emission and the rest of its characteristics are easy to obtain, making the shell mass tend to infinity $M \rightarrow \infty$.

Back to the dependence of the period upon characteristic parameters of composite particle, one should note the easiness of controlling the emission spectrum of a composite particle by changing the value of the electric field. In this sense, the system we have considered has an extra advantage, its frequency can be chosen in the range needed for the observation by choosing in the right way the value of the field or masses of external and internal degrees of freedom. In its turn, it enables passing more complicated information with the use of frequency modulation. Besides, such a particle

can be used as a detecting device of constant electric fields.

In a more complicated case, the collisions of the internal particle alternately with both walls of the shell the resulting formula for the spectrum is supplemented by a multiplier corresponding to the interference between the collisions with the front and the rear walls. It is natural that this multiplier does not depend upon the frequency. Thus, the form of the power spectrum is the same in a more complicated case as well.

CONCLUSION

In the conclusion it is worth mentioning that the results obtained in the paper predict the characteristic properties of emission of structurally complicated particle with charged internal degrees of freedom when it moves in an constant electric field. Such a system can be regarded as a kind on nanoantenna. The presence of interaction between internal and external degrees of freedom is important for it. In a certain case, the properties of such emission carry information about the internal structure of a structurally complicated particle. Taking into account that with body size reducing, the number of internal degrees of freedom is decreased, one should expect the arising of such effects in nanoparticles of general nature.

REFERENCES

1. Yanovsky V.V., Tur A.V., Maslovsky Yu.N. Collision of a Structurally Complex Particle with a Barrier // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2008. – Vol.106, No. 1. - P.187–201.
2. Bogue R. Microrobots and nanorobots: a review of recent developments, Industrial Robot // An International Journal. – 2010. – Vol. 37. – Iss.4. – P.341 - 346.
3. Bolotin Yu.L., Tur A.V., Yanovsky V.V. Chaos: Concepts, Control and Constructive Use. – Springer, 2009. - 198p.
4. Schill G. Catenanes, Rotaxanes, and Knots. – Academic Press, 1971. - 204p.
5. Smith B.W., Monthioux M., Luzzi D. E. Encapsulated C60 in carbon nanotubes // Nature. – 1998. - Vol.396. - P.323-324.
6. Monthioux M. Filling single-wall carbon nanotubes // Carbon. – 2002. – Vol.40. – P.1809-1823.
7. Suenaga K., Okazaki T., Hirahara K., Bandow S., Kato H., Taninaka A., Shinohara H., Iijima S. High-resolution electron microscopy of individual metallofullerene molecules on the dipole orientations in peapods // Appl. Phys. – 2003. – Vol.A76. – P.445-447.
8. Yanovsky V.V., Tur A.V., Maslovsky Yu.N. A charged composite particle in a constant electric field // Theoretical and Mathematical Physics. – 2013. – Vol. 175(2). – P. 655–680.
9. Ginzburg V.L. Theoretical Physics and Astrophysics. – Pergamon Press, 1979. – 464p.
10. Jackson J.D. Classical Electrodynamics (3rd ed.). - New York, 1998. - 832p.

PACS: 05.30.-d, 05.30.Fk, 05.70.Fh

CRITICAL TEMPERATURE OF THE SUPERFLUID TRANSITION IN FERMI-SYSTEM AT AN ARBITRARY PAIR POTENTIAL

Yu.M. Poluektov, A.A. Soroka

National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology"

1, Akademicheskaya Str., 61108 Kharkov, Ukraine

E-mail: yuripoluektov@kipt.kharkov.ua

Received October 10, 2014

A method for calculation of the critical temperature of transition of a many-particle Fermi system into a superfluid or a superconducting state at an arbitrary pair potential of the interparticle interaction is proposed. An original homogeneous integral equation, that determines the critical temperature, is transformed into a homogeneous integral equation with a symmetric kernel that enables application of a general theory of integral equations for calculation. Examples are given of calculation of the superconducting transition critical temperature for the BCS potential with the Coulomb repulsion and the critical temperature of the superfluid transition of liquid helium-3 into p -wave pairing state for the Morse potential.

KEY WORDS: critical temperature, superconductivity, superfluidity, pair potential, homogeneous integral equation, characteristic number

КРИТИЧНА ТЕМПЕРАТУРА ПЕРЕХОДУ ФЕРМІ-СИСТЕМИ В НАДПЛИННИЙ СТАН ПРИ ДОВІЛЬНОМУ ПАРНОМУ ПОТЕНЦІАЛІ Ю.М. Полукетов, О.О. Сорока

Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут"

61108, вул. Академічна, 1, Харків, Україна

Запропоновано метод розрахунку критичної температури переходу багаточастинкової фермі-системи в надплинний або надпровідний стан при довільному парному потенціалі міжчастинкової взаємодії. Вихідне однорідне інтегральне рівняння, що визначає критичну температуру, перетворюється в однорідне інтегральне рівняння з симетричним ядром, що дозволяє застосувати для розрахунку загальну теорію інтегральних рівнянь. Наведені приклади розрахунку критичної температури надпровідного переходу для потенціалу БКШ з кулонівським відштовхуванням та температури переходу гелію-3 в надплинний стан з p -спаруванням для потенціалу Морзе.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: критична температура, надпровідність, надплинність, парний потенціал, однорідне інтегральне рівняння, характеристичне число

КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА ПЕРЕХОДА ФЕРМИ-СИСТЕМЫ В СВЕРХТЕКУЧЕЕ СОСТОЯНИЕ ПРИ ПРОИЗВОЛЬНОМ ПАРНОМ ПОТЕНЦИАЛЕ Ю.М. Полукетов, А.А. Сорока

Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт"

61108, Академическая, 1, Харьков, Украина

Предложен метод расчета критической температуры перехода многочастичной ферми-системы в сверхтекучее или сверхпроводящее состояние при произвольном парном потенциале межчастичного взаимодействия. Исходное однородное интегральное уравнение, определяющее критическую температуру, преобразуется в однородное интегральное уравнение с симметричным ядром, что позволяет применить для расчета общую теорию интегральных уравнений. Приведены примеры расчета критической температуры сверхпроводящего перехода для потенциала БКШ с кулоновским отталкиванием и температуры перехода гелия-3 в сверхтекучее состояние с p -спариванием для потенциала Морзе.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: критическая температура, сверхпроводимость, сверхтекучесть, парный потенциал, однородное интегральное уравнение, характеристическое число

Calculation of the critical temperature of a superfluid or superconducting transition in a Fermi system is a central issue in the theory of superfluid Fermi systems. The importance of this problem has especially risen after the discovery of high-temperature superconductivity [1,2]. In calculation of the critical temperature in the theory of conventional superconductivity [3-5], it is assumed that the interaction between the electrons exists only in a narrow energy range of the order of the Debye energy near the Fermi surface. This allows one to approximate the interelectron interaction potential by a constant. But such approximation becomes fairly rough to account for the influence of the Coulomb interaction [5-7], because in this case the region of interaction is not confined by a narrow energy range. The validity of approximations, employed in calculation of the critical temperature in conventional superconductors, is broken in many cases in high-temperature superconductors. Of special interest is calculation of the transition critical temperature in superconductors with overlapping conduction bands [6-8], because such a model can be used for a theoretical description of superconductivity both in the transition metals and high-temperature superconductors. A detailed analysis of calculations of the superconducting transition critical temperature in different systems is given in the book [9]. It is noted therein that the solving of an integral equation determining the critical temperature for in the least bit complex

interaction “constitutes a well-known problem”.

Taking into account of interparticle interaction only in a narrow range near the Fermi energy in calculation of the temperature of transition of ^3He into the superfluid phase [10] is also, generally speaking, inconsistent. In particular, apparently this is responsible for a difference of some orders of magnitude in theoretical estimations of the ^3He critical temperature in papers of different authors [11,12]. Besides that, the reason of such large discrepancies is connected with sensitivity of the calculated temperature to a choice of parameters of the interparticle interaction potential.

The aim of this paper is to develop a consistent method for calculation of the critical temperature of transition of a many-particle Fermi system into a superfluid or a superconducting state at an arbitrary pair potential of the interparticle interaction. The essence of the proposed method consists in transition to a study of a homogeneous integral equation with a symmetric kernel that enables application of the known results of the theory of integral equations. In principle, the proposed method enables to calculate numerically the critical temperature for an arbitrary interparticle interaction potential with a prescribed accuracy. As examples of use of the proposed method, the critical temperature in the BCS model with a finite ratio of the Debye energy to the Fermi energy is calculated and the influence of the Coulomb repulsion is taken into account. It is shown that the formula for the critical temperature [5,13] in the presence of the Coulomb interaction, obtained earlier by means of an approximate consideration, is exact within the framework of the selected model. The critical temperature of the superfluid transition of liquid ^3He into p -wave pairing state for the Morse potential is calculated and its strong dependence on the value of one of parameters of this potential is shown. At reasonable choice of parameters of the potential, the calculated critical temperature is close to the experimentally observable one.

TRANSFORMATION OF THE EQUATION FOR THE CRITICAL TEMPERATURE TO A HOMOGENEOUS INTEGRAL EQUATION WITH A SYMMETRIC KERNEL

The critical temperature T_c of transition into a superfluid or a superconducting state of a Fermi system is found from the linearized equation for the order parameter $\Delta_{\mathbf{k}}$ [13]:

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{2\xi_{\mathbf{k}'}} \text{th} \frac{\xi_{\mathbf{k}'}}{2T_c}, \quad (1)$$

where \mathbf{k} is the wave vector, $\xi_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m_* - \mu$, μ is the chemical potential, m_* is the effective mass. Fourier component of the interaction potential has the form

$$U_{\mathbf{k}} = \int d\mathbf{r} U(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (2)$$

where $U(\mathbf{r})$ is a potential energy of the interparticle interaction. We will consider an isotropic system, and expand the order parameter and the Fourier component of the potential in spherical functions

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \sqrt{4\pi} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \Delta_{lm}(k) Y_{lm}(\Omega), \quad (3)$$

$$U_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l U_l(k, k') Y_{lm}(\Omega) Y_{lm}^*(\Omega'). \quad (4)$$

Supposing that the potential depends only on a distance $U(\mathbf{r}) = U(r)$, we find for a component of the potential

$$U_l(k, k') = 4\pi \int_0^{\infty} dr r^2 U(r) j_l(kr) j_l(k'r), \quad (5)$$

$j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{l+\frac{1}{2}}(x)$ are Bessel spherical functions. In the case of the singlet pairing, when $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_{-\mathbf{k}}$, in the expansion (3) only components with even l remain, and for the triplet pairing, when $\Delta_{\mathbf{k}} = -\Delta_{-\mathbf{k}}$, only components with odd l . In an anisotropic medium, for example in a crystal, the expansion of the order parameter and the potential should be made in basis functions of the irreducible representations of a symmetry group of a crystal [14].

Equation (1) decomposes into equations for the separate components of expansions (3), (4) with different l for the order parameter and the potential, which after the transition in (1) from summation to integration acquire the form

$$\Delta_l(k) = -\frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{\infty} U_l(k, k') F(k'; T_c) \Delta_l(k') k'^2 dk', \quad (6)$$

where $\Delta_l(k) \equiv \sum_{m=-l}^l a_{lm} \Delta_{lm}(k)$, a_{lm} are arbitrary coefficients, because the transition temperature does not depend on the index m . In (6) the designation is introduced

$$F(k) \equiv F(k; T_c) \equiv \frac{1}{\xi_k} \text{th} \frac{\xi_k}{2T_c}. \quad (7)$$

Thus, calculation of the critical temperature comes to finding values of the parameter T_c , at which the homogeneous integral equation

$$\Delta(k) = \int_0^{\infty} R(k, k') \Delta(k') dk' \quad (8)$$

has different from zero solutions. The kernel of this integral equation

$$R(k, k') = -\frac{1}{(2\pi)^2} U(k, k') F(k'; T_c) k'^2, \quad (9)$$

is, obviously, unsymmetrical $R_l(k, k') \neq R_l(k', k)$. The index l of the order parameter and the potential here and in what follows is omitted.

For subsequent analysis it is convenient to go over to an integral equation with a symmetric kernel, that will allow us to use general results of the theory of integral equations. For this purpose we multiply equation (6) by $k\sqrt{F(k)}$ and define the function $\Phi(k) \equiv k\sqrt{F(k)}\Delta(k)$. As a result we come to the homogeneous integral equation

$$\Phi(k) = \int_0^{\infty} K(k, k'; T_c) \Phi(k') dk', \quad (10)$$

with the symmetric real kernel

$$K(k, k'; T_c) \equiv K(k, k') = K(k', k) = -\frac{kk'}{(2\pi)^2} U(k, k') \sqrt{F(k)F(k')}. \quad (11)$$

As opposed to the Fredholm homogeneous integral equation of the second kind [15]

$$\varphi(x) = \lambda \int_a^b K(x, t) \varphi(t) dt, \quad (12)$$

in equation (10) a parameter, which role is played by the critical temperature here, enters not as a factor before the integral, but is incorporated in a complicated manner into the kernel of the integral equation $K(k, k'; T_c)$.

Note that the order parameter $\Delta(k)$ is, generally speaking, complex, so that it and the above defined function can be presented in the form $\Delta(k) = \Delta'(k) + i\Delta''(k)$ and $\Phi(k) = \Phi'(k) + i\Phi''(k)$. Because of the kernel (11) being real, identical integral equations come out for the real and the imaginary parts of the function $\Phi(k)$. Therefore, in what follows we consider this function real.

Despite the fact that equation (10) is not of the Fredholm form, finding of the critical temperature can be reduced to finding of characteristic numbers λ of the equation of type (12). To this end, let's consider the auxiliary equation

$$\Phi(k) = \lambda(T) \int_0^{\infty} K(k, k'; T) \Phi(k') dk'. \quad (13)$$

The kernel of this equation depends on the parameter T , which in our case has the meaning of temperature. Characteristic numbers of equation (13) $\lambda_i(T)$ (several numbers can exist) are functions of temperature. Equation (13) coincide with equation (10) in the case when at some temperature one of characteristic numbers appears to be equal to unity, so that the critical temperature has to satisfy the condition

$$\lambda_i(T_c) = 1. \quad (14)$$

From here on assuming eigenfunctions to be normed by the condition $\int_0^{\infty} \Phi^2(k) dk = 1$, we get

$$\lambda(T) = \left[\int_0^{\infty} \Phi(k) K(k, k'; T) \Phi(k') dk dk' \right]^{-1}. \quad (15)$$

Transition to a superfluid state is possible only for such potentials at which equation (13) has positive characteristic numbers. From equation (15) and the form of function (7), it follows that characteristic numbers are large at high temperatures and fall off with decreasing temperature. A phase transition takes place when condition (14) becomes satisfied for one of numbers. If for a given potential condition (14) is not satisfied at any temperature, then a phase transition is not possible. Dependence of the characteristic number on temperature for the potential of the BCS type (20) is shown in figure 1. Qualitatively, dependence of absolute values of characteristic numbers on temperature has a similar form as well for arbitrary potentials.

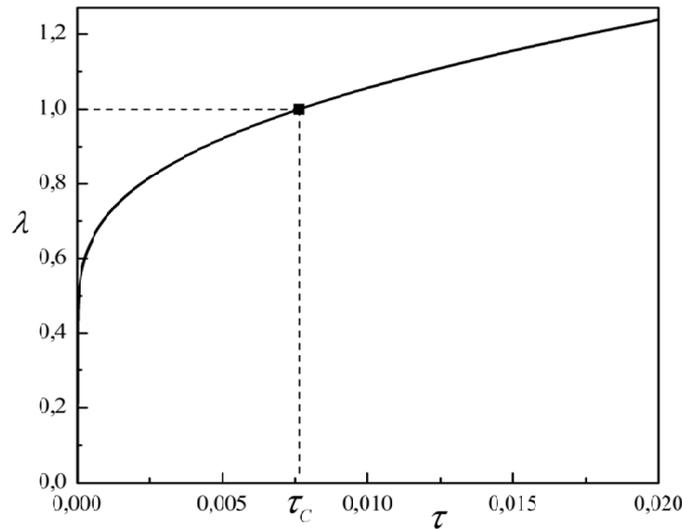


Fig. 1. Dependence of the characteristic number on temperature in the BCS model

$\lambda(\tau) = \left(\frac{g}{2} \int_{-1/\tau}^{1/\tau} dy \frac{1}{y} \operatorname{th} \frac{y}{2} \right)^{-1}$, $\tau \equiv \frac{T}{\varepsilon_D}$, $g = 0,2$. The mark ■ designates the point, corresponding to transition to a superfluid state: $\lambda(\tau_C) = 1$.

CRITICAL TEMPERATURE FOR SEPARABLE POTENTIALS

Characteristic numbers of the integral equation (13) can easily be found if, for instance, its kernel can be represented as a product of the two same factors

$$K(k, k') = \nu K(k)K(k'), \tag{16}$$

where $\nu = \pm 1$. Such a representation takes place for potentials of the special form $U(k, k') = -\nu U(k)U(k')$, called separable potentials. In this case

$$K(k) = \frac{k}{2\pi} U(k) \sqrt{F(k)} \tag{17}$$

and the integral equation has the single characteristic number

$$\lambda(T) = \nu \left[\int_0^\infty K^2(k) dk \right]^{-1}. \tag{18}$$

This number is positive if $\nu = +1$. In the opposite case the characteristic number is negative and a phase transition is absent. Condition (14) leads to the equation determining the critical temperature for the case of the separable potentials

$$\frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty U^2(k) F(k; T_C) k^2 dk = 1. \tag{19}$$

Note that the separable model potentials are widely used, for instance, in the theory of the nucleus [16].

The matrix element of the interaction potential in the BCS model can be represented as

$$U(k, k') = -U_0 \psi(k) \psi(k'), \tag{20}$$

where $\psi(k) = \theta(k - k_F - \Delta k) - \theta(k - k_F + \Delta k)$, and $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ is the Fermi wave number, n is the electron density, $\theta(k)$ is the unit step function, $U_0 > 0$. The width of the shell nearby the Fermi surface, in which fermions interact, is determined by the Debye frequency ω_D , so that $\Delta k = m_* \omega_D / \hbar k_F$. As seen, the BCS potential is separable, with $\nu = 1$ and $U(k) = \sqrt{U_0} \psi(k)$, and therefore the integral equation (13) has the single characteristic number. In this case equation (19) can be represented in a standard for the BCS theory [3-5] form

$$\frac{U_0}{(2\pi)^2} \int_{k_F - \Delta k}^{k_F + \Delta k} \frac{k^2}{\xi_k} \operatorname{th} \left(\frac{\xi_k}{2T_C} \right) dk = 1. \tag{21}$$

In calculation of the transition temperature into a superconducting state one needs, generally, account for the two energy parameters characterizing a system, namely the Debye energy $\varepsilon_D = \hbar \omega_D$ and the Fermi energy $\varepsilon_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m_*$.

In conventional superconductors the Fermi energy is by two orders higher than the Debye energy, so that $\epsilon_F \gg \epsilon_D$. In some cases, for instance in high-temperature superconductors [1,2], this strong inequality can be violated. In this connection, let's make calculation of the critical temperature, not assuming the ratio $\Gamma \equiv \epsilon_D/\epsilon_F$ to be small, so that equation (21) can be written in the form

$$\frac{U_0 N_F}{2} \int_{-\epsilon_D/T_C}^{\epsilon_D/T_C} \sqrt{1 + \frac{T_C}{\epsilon_F} y} \cdot \text{th}\left(\frac{y}{2}\right) \frac{dy}{y} = 1, \tag{22}$$

$N_F = m_e k_F / 2\pi^2 \hbar^2$ is the density of states at the Fermi surface. Usually, assuming that $\Gamma \ll 1$, the square root in formula (22) is assumed to be unity. In addition, in further calculation in the BCS theory it is assumed that $\epsilon_D \gg T_C$.

This condition is also violated in the HTSC. A standard BCS formula for the superconducting transition temperature, calculated under the condition $\epsilon_D \gg T_C$, has the form [13]

$$T_C = \frac{2\gamma}{\pi} \epsilon_D \exp\left[-\frac{1}{U_0 N_F}\right], \tag{23}$$

where $\gamma = e^C$, $C \approx 0.577$ is the Euler's constant. In general case, the critical temperature is determined by zero of the function

$$\Psi_p\left(\frac{T}{\epsilon_D}, \Gamma, g\right) \equiv 1 - \frac{g}{2} \int_{-\epsilon_D/T}^{\epsilon_D/T} \sqrt{1 + \frac{T}{\epsilon_D} \Gamma y} \cdot \text{th}\left(\frac{y}{2}\right) \frac{dy}{y}, \tag{24}$$

depending on the three dimensionless parameters T/ϵ_D , $\Gamma \equiv \epsilon_D/\epsilon_F$ and $g = U_0 N_F$. Dependence of the critical temperature on the parameter Γ at a fixed value of g is shown in figure 2. At maximum possible value $\Gamma = 1$, the critical temperature decreases by nearly 10%.

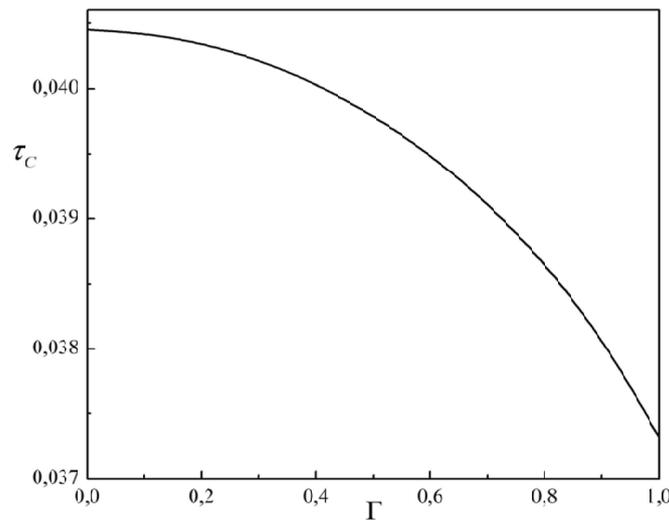


Fig. 2. Dependence of the critical temperature on the ratio of the Debye energy to the Fermi energy $\tau_c \equiv T_C/\epsilon_D = \tau_c(\Gamma), g = 0.3$

CRITICAL TEMPERATURE IN THE CASE OF THE DEGENERATE KERNEL

If the potential can be represented in the form

$$U(k, k') = -\sum_{i=1}^N \nu_i U_i(k) U_i(k'), \tag{25}$$

where $\nu_i = +1$ or $\nu_i = -1$ and N is a finite number, then the kernel in the integral equation (13):

$$K(k, k') = \sum_{i=1}^N \nu_i K_i(k) K_i(k'), \tag{26}$$

and besides

$$K_i(k) = U_i(k) \frac{k}{2\pi} \sqrt{F(k)}. \tag{27}$$

For such kernel (26), which is called degenerate, finding of the characteristic numbers λ or the corresponding

eigenvalues $\sigma \equiv 1/\lambda$ is reduced to finding of roots of the algebraic equation [17]

$$\Delta(\sigma) \equiv \begin{vmatrix} \nu_1 K_{11} - \sigma & \nu_2 K_{12} & \dots & \nu_N K_{1N} \\ \nu_1 K_{21} & \nu_2 K_{22} - \sigma & \dots & \nu_N K_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \nu_1 K_{N1} & \nu_2 K_{N2} & \dots & \nu_N K_{NN} - \sigma \end{vmatrix} = 0, \quad (28)$$

where

$$K_{ij} = K_{ji} \equiv \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty U_i(k) U_j(k) F(k) k^2 dk. \quad (29)$$

It is obviously that $K_{ii} > 0$. As noted above, a phase transition occurs when, at decreasing temperature, one of the roots becomes unity in the transition point. If for a given potential that does not take place, then no phase transition exists.

Let's consider in more detail the simpler case $N = 2$, when the potential is represented in the form

$$U(k, k') = -\nu_1 U_1(k) U_1(k') - \nu_2 U_2(k) U_2(k'). \quad (30)$$

Then, according to (28), the characteristic numbers are determined from the quadric equation

$$\sigma^2 - \sigma(\nu_1 K_{11} + \nu_2 K_{22}) + \nu_1 \nu_2 (K_{11} K_{22} - K_{12}^2) = 0, \quad (31)$$

having the solutions

$$\sigma_{\pm} = \frac{1}{2} [(\nu_1 K_{11} + \nu_2 K_{22}) \pm D], \quad (32)$$

where $D = \sqrt{(\nu_1 K_{11} - \nu_2 K_{22})^2 + 4\nu_1 \nu_2 K_{12}^2}$. For solutions (32), there are obvious relations

$$\begin{aligned} \sigma_+ - \sigma_- &= D > 0, & \sigma_+ + \sigma_- &= \nu_1 K_{11} + \nu_2 K_{22}, \\ \sigma_+^2 - \sigma_-^2 &= (\nu_1 K_{11} + \nu_2 K_{22}) D, & \sigma_+ \sigma_- &= \nu_1 \nu_2 (K_{11} K_{22} - K_{12}^2), \end{aligned} \quad (33)$$

so that $\sigma_+ > \sigma_-$. Hence, if $\nu_1 K_{11} + \nu_2 K_{22} < 0$ and $\nu_1 \nu_2 (K_{11} K_{22} - K_{12}^2) > 0$, then both eigenvalues are negative and a phase transition into a superfluid state is not possible. Whereas if $\nu_1 K_{11} + \nu_2 K_{22} > 0$, then for $\nu_1 \nu_2 (K_{11} K_{22} - K_{12}^2) < 0$ one eigenvalue is positive $\sigma_+ > 0$ and another is negative $\sigma_- < 0$, and for $\nu_1 \nu_2 (K_{11} K_{22} - K_{12}^2) > 0$ both eigenvalues are positive. In both latter cases the critical temperature is determined by the condition $\lambda_+(T_C) = 1/\sigma_+(T_C) = 1$, so that the equation for T_C is the following

$$\nu_1 K_{11}(T_C) + \nu_2 K_{22}(T_C) + \sqrt{[\nu_1 K_{11}(T_C) - \nu_2 K_{22}(T_C)]^2 + 4\nu_1 \nu_2 K_{12}^2(T_C)} = 2. \quad (34)$$

This equation can be written as well in the form

$$[\nu_1 K_{11}(T_C) + \nu_2 K_{22}(T_C)] - \nu_1 \nu_2 [K_{11}(T_C) K_{22}(T_C) - K_{12}^2(T_C)] = 1. \quad (35)$$

As a concrete example, let's consider calculation of the critical temperature when, besides the attraction described by the BCS model, there is also repulsion in a certain shell around the Fermi surface. Then $\nu_1 = 1$, $\nu_2 = -1$ and $U_1(k) = \sqrt{U_0} \psi_1(k)$, $U_2(k) = \sqrt{U_C} \psi_2(k)$, and besides $\psi_1(k) = \theta(k - k_F - \Delta k_1) - \theta(k - k_F + \Delta k_1)$, $\psi_2(k) = \theta(k - k_F - \Delta k_2) - \theta(k - k_F + \Delta k_2)$, $\Delta k_1 = m_* \omega_D / \hbar k_F$, $\Delta k_2 = m_* \omega_C / \hbar k_F$. Here $\omega_C \approx \varepsilon_F / \hbar$, so that $\Delta k_2 > \Delta k_1$. This model approximately describes the influence of the Coulomb repulsion on the superconducting transition temperature. From equation (35) it follows

$$K_{11}(T_C) = 1 + \frac{K_{12}^2(T_C)}{1 + K_{22}(T_C)}, \quad (36)$$

where in the present case

$$\begin{aligned}
 K_{11}(T_C) &= \sqrt{\frac{U_0}{U_C}} K_{12}(T_C) = \frac{U_0 N_F}{2} \int_{-\varepsilon_D/T_C}^{\varepsilon_D/T_C} \sqrt{1 + \frac{T_C}{\varepsilon_F}} y \cdot \text{th}\left(\frac{y}{2}\right) \frac{dy}{y}, \\
 K_{22}(T_C) &= \frac{U_C N_F}{2} \int_{-\varepsilon_F/T_C}^{\varepsilon_F/T_C} \sqrt{1 + \frac{T_C}{\varepsilon_F}} y \cdot \text{th}\left(\frac{y}{2}\right) \frac{dy}{y}.
 \end{aligned}
 \tag{37}$$

As shown above, even for maximum $\Gamma \equiv \varepsilon_D/\varepsilon_F = 1$ at replacement of the root under integrals (37) by unity the difference from the exact result is no more than 10%. From this approximation it follows

$$K_{11} = g_0 \Theta, \quad K_{22} = g_C \left(\Theta + \ln \frac{\varepsilon_F}{\varepsilon_D} \right), \quad K_{12} = \sqrt{g_0 g_C} \Theta,
 \tag{38}$$

where $g_0 \equiv U_0 N_F$, $g_C \equiv U_C N_F$, $\Theta \equiv \ln \frac{2\gamma \varepsilon_D}{\pi T_C}$. Then from (36) the equation for the critical temperature follows

$$\Theta \left[g_0 - \frac{g_C}{1 + g_C \ln(\varepsilon_F/\varepsilon_D)} \right] = 1,
 \tag{39}$$

which coincides exactly with the one obtained in the model under discussion earlier [5,13]. Note, that in [13] it is stressed that the integral equation determining the critical temperature is very difficult to solve even for a simple interaction, and therefore the consideration carried out in [13] proves to be “quite approximate”. However, as shown above, formula (39) is exact for the selected model interaction.

CRITICAL TEMPERATURE FOR PAIR POTENTIALS OF GENERAL FORM

If we have such a potential that the kernel of integral equation (13) cannot be represented in the form of (16) or (26), then there exists an infinite number of characteristic numbers. In this case we have to employ approximate methods for finding characteristic numbers of the symmetric kernels [17-19]. Reasonably efficient is the Ritz method, and we will employ it for finding eigenvalues (characteristic numbers) of the non-degenerate kernels. Since in the problem under study eigenfunctions are defined on the half-axis $0 \leq k < \infty$, it is convenient to expand them in the functions $l_n(k/k_F) \equiv \exp(-k/2k_F) L_n(k/k_F)$, which are expressed through the Laguerre polynomials $L_n(k/k_F)$ [20]:

$$\Phi(k) = \sum_{n=0}^{\infty} B_n l_n(k/k_F).
 \tag{40}$$

Since the orthogonality relation holds for the introduced functions, $\int_0^{\infty} l_n(k) l_m(k) dk = \delta_{nm}$, then the coefficients of the expansion(40) are defined by formula

$$B_n = \frac{1}{k_F} \int_0^{\infty} \Phi(k) l_n(k/k_F) dk.
 \tag{41}$$

From the normalization condition it follows $\sum_{n=0}^{\infty} B_n^2 = 1$. Expansion (40) holds for functions satisfying the requirement of square integrability [20]:

$$\int_0^{\infty} \Phi^2(k) e^{-k/k_F} dk < \infty.
 \tag{42}$$

Then, the integral equation (13) is reduced to the system of an infinite number of homogeneous linear equations

$$\sum_{n=0}^{\infty} [\sigma \delta_{mn} - K_{mn}] B_n = 0,
 \tag{43}$$

where

$$K_{nm} = K_{mn} = -\frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} U(k, k') e^{-\frac{(k+k')}{2k_F}} L_n\left(\frac{k}{k_F}\right) L_m\left(\frac{k'}{k_F}\right) \sqrt{F(k)F(k')} k k' dk dk'.
 \tag{44}$$

The eigenvalues are determined by the condition of the determinant equaling zero

$$\det[\sigma \delta_{mn} - K_{mn}] = 0.
 \tag{45}$$

In the Ritz method the infinite determinant is replaced by the determinant of the finite matrix. Since a phase transition takes place under satisfaction of the condition $\sigma(T_C) = \lambda^{-1}(T_C) = 1$, then the equation for the critical temperature of a phase transition takes the form

$$\det[\delta_{mn} - K_{mn}(T_C)] = 0. \tag{46}$$

If in expansion (40) only two main terms with $n = 0$ and $n = 1$ are left, then from (45) it follows the quadratic equation for approximate determination of the two highest by absolute value eigenvalues

$$\sigma^2 - \sigma(K_{00} + K_{11}) + K_{00}K_{11} - K_{01}^2 = 0. \tag{47}$$

Hence

$$\sigma_{\pm} = \frac{1}{2}(K_{00} + K_{11} \pm D), \tag{48}$$

where $D = \sqrt{(K_{00} - K_{11})^2 + 4K_{01}^2}$. From obvious relations for solutions (48)

$$\begin{aligned} \sigma_+ - \sigma_- &= D > 0, & \sigma_+ + \sigma_- &= K_{00} + K_{11}, \\ \sigma_+^2 - \sigma_-^2 &= (K_{00} + K_{11})D, & \sigma_+ \sigma_- &= K_{00}K_{11} - K_{01}^2 \end{aligned} \tag{49}$$

it follows that, if $K_{00} + K_{11} < 0$ and $K_{00}K_{11} - K_{01}^2 > 0$, then both roots (48) are negative and a phase transition is absent. Whereas if $K_{00} + K_{11} > 0$, then one (for $K_{00}K_{11} - K_{01}^2 < 0$) or two (for $K_{00}K_{11} - K_{01}^2 > 0$) positive roots exist, and the transition temperature is determined from the condition $\sigma_+(T_C) = 1$, so that

$$K_{00}(T_C) + K_{11}(T_C) + \sqrt{[K_{00}(T_C) - K_{11}(T_C)]^2 + 4K_{01}^2(T_C)} = 2, \tag{50}$$

or

$$[K_{00}(T_C) + K_{11}(T_C)] - [K_{00}(T_C)K_{11}(T_C) - K_{01}^2(T_C)] = 1. \tag{51}$$

Consider one more method of approximate determination of the critical temperature not requiring use of the eigenfunctions. For a symmetric kernel under the normalization condition $\int_0^{\infty} \Phi_i(k) \Phi_j(k) dk = \delta_{ij}$ the bilinear expansion holds [15]:

$$K(k, k') = \sum_{j=1}^N \frac{\Phi_j(k) \Phi_j(k')}{\lambda_j}. \tag{52}$$

Here the number of characteristic numbers N can be finite for degenerate kernels and infinite in general case. It is assumed that the following conditions are satisfied for the kernel

$$\int_0^{\infty} K(k, k'; T_C) dk dk' < +\infty, \quad \int_0^{\infty} K^2(k, k'; T_C) dk dk' < +\infty, \tag{53}$$

i.e. the integral equation is of Fredholm type. If kernel (52) is continuous and its characteristic numbers are all positive, or there is only a finite number of negative characteristic numbers, then the bilinear series of this kernel converges uniformly (Mercer's theorem) [15,17]. Assuming in (52) $k = k'$ and integrating both sides by k , we obtain the formula for the trace of the continuous kernel $K(k, k')$

$$\int_0^{\infty} K(k, k) dk = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\lambda_i}. \tag{54}$$

Squaring both sides of equation (52) and integrating by k and k' , we come as well to the relation

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} K^2(k, k') dk dk' = \sum_{j=1}^N \frac{1}{\lambda_j^2}. \tag{55}$$

Taking into account that $\lambda_1(T_C) = 1$ in the transition point, formulae (54) and (55) can be used for both an approximate calculation of the critical temperature and checking self-consistency of calculations of the critical temperature by other approximate methods. If the maximum eigenvalue $\sigma_1 = 1/\lambda_1$ is positive and $\sigma_1 \gg |\sigma_2| > |\sigma_3| > \dots$, then the equation

$$\int_0^{\infty} K(k, k; T_C) dk = 1, \tag{56}$$

following from (54), can be used for calculation of T_C . However, this approximation is by no means always valid. It can turn out that, in addition to the maximum positive eigenvalue, a substantial contribution is made by another eigenvalue which, if negative, can even exceed by absolute value a contribution of the positive eigenvalue. Therefore, for obtaining more accurate equation for T_C , at least the two maximum by absolute value eigenvalues σ_1 and σ_2 should be taken into account. From (54) and (55), the system of algebraic equations follows for these eigenvalues

$$\sigma_1 + \sigma_2 = K_1 \equiv \int_0^\infty K(k, k) dk = -\frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty U(k, k) F(k) k^2 dk, \quad (57)$$

$$\sigma_1^2 + \sigma_2^2 = K_2 \equiv \int_0^\infty \int_0^\infty K^2(k, k') dk dk' = \frac{1}{(2\pi)^4} \int_0^\infty \int_0^\infty U^2(k, k') F(k) F(k') k^2 k'^2 dk dk'. \quad (58)$$

The solutions of this system of equations are:

$$\sigma_{1,2} = \frac{1}{2}(K_1 \pm D), \quad (59)$$

where $D = \sqrt{2K_2 - K_1^2}$. Here the subradical expression $2K_2 - K_1^2 > 0$, because all characteristic numbers of an integral equation with a symmetric kernel are real. The obvious relations hold

$$\sigma_1 - \sigma_2 = D, \quad \sigma_1^2 - \sigma_2^2 = K_1 D, \quad \sigma_1 \sigma_2 = \frac{1}{2}(K_1^2 - K_2). \quad (60)$$

If $K_1 < -D$ and $K_1^2 > K_2$, then both roots are negative and a phase transition is absent. If $K_1 > -D$ and $K_1^2 - K_2 < 0$, then $\sigma_1 > 0$ and $\sigma_2 < 0$, and besides, if in this case $K_1 < 0$, then $|\sigma_2| > \sigma_1$. If $K_1 > -D$ and $K_1^2 - K_2 > 0$, then both roots are positive and $\sigma_1 > \sigma_2$. Thus, with account of the two characteristic numbers the equation for the critical temperature has the form

$$K_1(T_C) + \sqrt{2K_2(T_C) - K_1^2(T_C)} = 2, \quad (61)$$

or, equivalently,

$$K_1(T_C) = 1 \pm \sqrt{K_2(T_C) - 1}. \quad (62)$$

In the latter formula the plus sign should be taken if $K_1^2 - K_2 > 0$, and the minus sign if $K_1^2 - K_2 < 0$.

For estimation of value of the minimum (by absolute value) characteristic number $\lambda_i(T_C)$ ($i \neq 1$), the method of iterated kernels [15,17,19] can be used, for instance. The iterated kernel is defined by the relation

$$K_m(k, k') \equiv \int_0^\infty K(k, k_1) K(k_1, k_2) \dots K(k_{m-1}, k') dk_1 dk_2 \dots dk_{m-1}, \quad (63)$$

and its trace by the relation

$$S_m \equiv \int_0^\infty K_m(k, k) dk = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\lambda_i^m}. \quad (64)$$

In the transition point

$$S_m(T_C) \equiv \int_0^\infty K_m(k, k; T_C) dk = 1 + \sum_{i=2}^N \frac{1}{\lambda_i^m(T_C)}. \quad (65)$$

Formula (65) enables to estimate the value of the minimum different from unity characteristic number $|\lambda_2(T_C)|$. If $|\lambda_2(T_C)| > 1$, then

$$|\lambda_2(T_C)| = [S_m(T_C) - 1]^{-1/m}. \quad (66)$$

And if $|\lambda_2(T_C)| < 1$, then

$$|\lambda_2(T_C)| = [S_m(T_C)]^{-1/m}. \quad (67)$$

Formulae(66), (67) can be used for checking self-consistency of calculation of the critical temperature by approximate methods.

TEMPERATURE OF TRANSITION INTO HELIUM-3 SUPERFLUID PHASE FOR THE MORSE POTENTIAL

Now we apply the proposed calculation methods to evaluate the critical temperature of the superfluid transition of liquid ^3He into p -wave ($l=1$) pairing state, using the known Morse potential

$$U(r) = u_0 \left\{ \exp[-2(r-r_0)/L] - 2 \exp[-(r-r_0)/L] \right\}, \quad (68)$$

which is widely used for modeling of interactions between atoms and has the three parameters u_0, r_0, L . The parameters r_0 and u_0 define the minimum point of the potential (a distance between atoms and a depth of the potential well in this point) and the parameter L characterizes a scale of potential variation. Fourier component of potential (68) has the form

$$U_1(k, k') = \frac{\pi u_0 L^3}{2} \left[\exp\left(\frac{2r_0}{L}\right) I\left(\frac{kL}{2}, \frac{k'L}{2}\right) - 16 \exp\left(\frac{r_0}{L}\right) I(kL, k'L) \right], \quad (69)$$

where

$$I(x, y) \equiv \frac{(1+x^2+y^2)}{xy \left[1+(x-y)^2 \right] \left[1+(x+y)^2 \right]} - \frac{1}{4x^2 y^2} \ln \frac{1+(x+y)^2}{1+(x-y)^2}. \quad (70)$$

In this case the kernel

$$K(k, k') = -\frac{u_0 L^3}{8\pi} \left[\exp\left(\frac{2r_0}{L}\right) I\left(\frac{kL}{2}, \frac{k'L}{2}\right) - 16 \exp\left(\frac{r_0}{L}\right) I(kL, k'L) \right] k k' \sqrt{F(k)F(k')} \quad (71)$$

is not degenerate and approximate methods should be used for calculation of the critical temperature.

For numerical calculation of the ³He superfluid transition the following values of the potential parameters are used: $r_0 = 2.95 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, $u_0 / k_B = 10.0 \text{ K}$. The parameter L is chosen from such a criterion that the calculated scattering length

$$a_0 = \frac{m}{4\pi\hbar^2} \int U(r) dr = \frac{u_0 m}{4\hbar^2} L^3 e^{\frac{r_0}{L}} \left(e^{\frac{r_0}{L}} - 16 \right) \quad (72)$$

should be close to the average adopted in the literature value $a_0 = -8.2 \text{ \AA}$ [21]. It gives for the dimensionless parameter $\tilde{L} \equiv L/r_0$ the value $\tilde{L} = 0.386$. The following parameters of the liquid helium are chosen: the density of atoms $n = 1.8 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, that corresponds to the mass density $\rho_m = 0.08 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, the Fermi wave number and the Fermi temperature $k_F = 0.81 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$, $T_F = 1.71 \text{ K}$. Numerical calculation by the Ritz method in the approximation of two characteristic numbers gives the value $\tau_C = 6.604 \cdot 10^{-4}$, that corresponds to the critical temperature $T_C \approx 1.1 \text{ mK}$. Note that experimentally observable transition temperature increases from the value $T_C \approx 0.9 \text{ mK}$ at zero pressure to the value $T_C \approx 2.6 \text{ mK}$ at the maximum possible pressure [11]. Calculation by formula (48) of the second eigenvalue gives the value $\sigma_-(\tau_C) = -12.8$. In order to check self-consistency of the result obtained above by the Ritz method, let's compare the value of the characteristic number $\lambda_-(\tau_C) = \sigma_-(\tau_C)^{-1} = -0.078$ with the value of this number calculated independently by the trace method (67). Result of calculation by the trace method converges rather rapidly with increasing a number of iterations m , and for $m = 3$ gives the value $\lambda_-^{(3)}(\tau_C) \approx -0.082$. This result differs from that one obtained above by the Ritz method by nearly 5%, that indicates good accuracy of this approximation with regard to the Morse potential.

Let's calculate the critical temperature of the phase transition by another method based on using the relations (54), (55) with account of two eigenvalues that leads to equations (61), (62). For the same set of parameters of the system and the potential as that used above, we get $\tau_C = 1.43 \cdot 10^{-2}$ and $T_C \approx 24.5 \text{ mK}$. The second eigenvalue, obtained by formula (59), $\sigma_2(\tau_C) = -16.4$ and the corresponding characteristic number $\lambda_2(\tau_C) = \sigma_2(\tau_C)^{-1} = -0.061$. Calculation by the trace method gives $\lambda_2^{(3)}(\tau_C) \approx -0.077$ for $m = 3$. In this case the characteristic numbers obtained by different ways differ by nearly 20%. Therefore, the second method gives a less accurate result than the Ritz method and leads to the overestimated value of the superfluid transition temperature.

It should be noted that the value of the critical temperature proves to be very sensitive the value of the dimensionless parameter \tilde{L} . As shown in table 1, variation of this parameter by only 0.001 ($\approx 0.25\%$) leads to variation of the critical temperature by two-three times. Such strong dependence can be connected with the fact that the parameter \tilde{L} of the Morse potential defines the relation between quantities of the attractive and the repulsive parts of the potential. With increasing \tilde{L} the role of the repulsive part of the potential falls and of the attractive part rises exponentially, and this presumably causes high sensitivity of the transition temperature to this parameter.

Table 1.

Dependence of the critical temperature and the scattering length on the parameter $\tilde{L} = L/r_0$ of the Morse potential

\tilde{L}	0.385	0.386	0.387
$T_C \text{ mK}$	0.35	1.1	2.3
$a_0 \text{ \AA}$	-7.9	-8.2	-8.5

CONCLUSIONS

A method for calculation of the temperature of a phase transition of a many-particle Fermi system into a superfluid or a superconducting state, based on transition to a homogeneous integral equation with a symmetric kernel, is

proposed. For potentials bringing to a degenerate kernel of an integral equation the problem of determination of the critical temperature is solvable exactly, and for potentials of general form approximate methods of finding eigenvalues of homogeneous integral equations with symmetric kernels can be employed. The developed method enables to calculate the temperature of transition into the superfluid state for an arbitrary pair potential with a desired accuracy. As examples of use of the method, the results of the BCS model with account of a finite ratio of the Debye energy to the Fermi energy are reproduced and the influence of the Coulomb interaction on the critical temperature is analyzed. It is shown that the known formula [5,13] for the critical temperature in the BCS model accounting for the Coulomb interaction is exact for the selected model. The temperature of the superfluid transition of liquid ^3He into p -wave pairing state for the Morse potential is calculated. It is shown that the calculated temperature depends strongly on the value of one of parameters of the potential and at reasonable choice of parameters calculation gives the value of the critical temperature close to the experimentally observable one. The developed method of calculation can be employed for determination of temperatures of phase transitions in other physical systems.

REFERENCES

1. Bednorz J.G., Muller A.K. Possible high T_c superconductivity in the Ba – La – Cu – O system // *Z. Phys. B.* – 1986. – Vol. 64. – No.2. – P. 189-193.
2. Gor'kov L.P., Kopnin N.B. High- T_c superconductors from the experimental point of view // *Usp. Fiz. Nauk.* – 1988. – Vol.156. – No.1. – P.117-135.
3. Bardeen J., Cooper L., Schrieffer J. Microscopic theory of superconductivity // *Phys. Rev.* – 1957. – Vol.106. – No.1. – P.162-164.
4. Bardeen J., Cooper L., Schrieffer J. Theory of superconductivity // *Phys. Rev.* – 1957. – Vol.108. – No.5. – P.1175-1204.
5. Bogoliubov N.N., Tolmachev V.V., Shirkov D.V. A new method in the theory of superconductivity. – M.: Izd. ANSSSR, 1958. – 128 p.
6. Poluektov Yu.M. Two-band model of high- T_c superconductor // *Fiz. Nizk. Temp.* – 1989. – Vol. 15. - No.4. – P. 362-367.
7. Poluektov Yu.M. Critical temperature in the two-band model of a superconductor with account of the Coulomb repulsion // *Preprint.* – Moscow. – CNII-Atom-Inform. KIPT. – 1988. – 88-20. – 8p.
8. Poluektov Yu.M. Critical temperature of two-band superconductor taking into account interband pairing // *Fiz. Nizk. Temp.* – 1992. – Vol. 18. - No.7. – P. 683-687.
9. Ginzburg V.L., Kirzhnits D.A. (Editors) Problem of high-temperature superconductivity: collection of articles. – M.: Nauka, 1977. – 400p.
10. Osheroff D.D., Gully W.J., Richardson R.C., Lee D.M. New magnetic phenomena in liquid ^3He below 3 mK // *Phys. Rev. Lett.* – 1972. – Vol. 29. - No.14. – P. 920-923.
11. Khalatnikov I.M. (Editor) Superfluidity of helium-3: collection of articles, transl. from English. – M.: Mir, 1977. – 288 p.
12. Leggett A.J. A theoretical description of the new phases of liquid ^3He // *Rev. Mod. Phys.* – 1975. – Vol.47. - No.2. – P.331-414.
13. De Gennes P.-G. Superconductivity of metals and alloys. – M.: Mir, 1968. – 280 p.
14. Poluektov Yu.M. To the phenomenological theory of two-band crystal superconductors with tetragonal and orthorhombic symmetries // *Fiz. Nizk. Temp.* – 1993. – Vol. 19. - No.3. – P. 256-267.
15. Krasnov M.L. Integral equations. – M.: Nauka, 1975. – 304 p.
16. Eisenberg J., Greiner W. Microscopic theory of the nucleus. – M.: Mir, 1976. – 488 p.
17. Krasnov M.L., Kiselev A.I., Makarenko G.I. Integral equations. Problems and exercises. – M.: Nauka, 1976. – 216 p.
18. Kantorovich L.V., Krylov V.I. Approximate methods of higher analysis. – M.-L.: Izd. fiz.-mat. lit., 1962. – 708 p.
19. Mikhlin S.G., Smolitskiy K.L. Approximate methods for solution of differential and integral equations. – M.: Nauka, 1965. – 384 p.
20. Nikiforov A.F., Uvarov V.B. Foundations of the theory of special functions. – M.: Nauka, 1974. – 304 p.
21. Jamieson M.J., Dalgarno A., Kimura M. Scattering lengths and effective ranges for He-He and spin-polarized H-H and D-D scattering *Phys. Rev. A.* – 1995. – Vol. 51. – P. 2626-2629.

PACS: 74.72.-h

EFFECTS OF HIGH HYDROSTATIC PRESSURE ON DIFFERENT TYPES OF CONDUCTIVITY OF YBaCuO SINGLE CRYSTALS WITH A GIVEN TOPOLOGY OF PLANAR DEFECTS

K.V. Tiutierieva¹, K.A. Kotvitskaya^{1,2}, A.N. Sokolov¹, N.R. Vovk¹, R.V. Vovk^{1,2}

¹Physics Department, V. Karazin Kharkiv National University
Svobody Sq. 4, 61022 Kharkiv, Ukraine

²Ukrainian State Academy of Railway Transport
Feyerbaha Sq. 7, 61050 Kharkiv, Ukraine

e-mail: r.v.vovk@mail.ru

Received October 3, 2014

The effect of high hydrostatic pressures of up to 10 kbar on the basal ab-plane conductivity of YBa₂Cu₃O_{7-δ} single crystals with unidirectional twin boundaries is investigated. We show that application of a high pressure leads to a substantial decrease of the pressure derivative of the coherence length $d\xi_c/dP$ while increasing dT_c/dP and a temperature shift of the 2D-3D crossover point. Possible mechanisms of the influence of high pressure on the critical temperature and the coherence length are discussed within the frames of a model assuming the presence of singularities in the charge carriers electron spectrum typical for lattices with strong coupling. The excess conductivity $\Delta\sigma(T)$ in YBa₂Cu₃O_{7-δ} has been revealed to obey an exponential dependence in the wide temperature range $T_c < T < T^*$. At this, the description of the excess conductivity by the expression $\Delta\sigma \sim (1 - T/T^*) \exp(\Delta_{ab}^*/T)$ can be interpreted in terms of the mean-field theory, where T^* is the mean-field superconducting transition temperature and the pseudogap temperature dependence is satisfactory described within the framework of the BCS-BEC crossover theory. An increase of the applied pressure leads to a narrowing of the temperature range of the realization of the pseudogap regime, thereby expanding the linear temperature dependence of the ab-plane resistivity $\rho(T)$.

KEY WORDS: YBaCuO single crystals, hydrostatic pressure, excess conductivity, crossover, coherence length, fluctuation conductivity, pseudogap state, high-temperature superconductivity, critical temperature

ВПЛИВ ВИСОКОГО ГІДРОСТАТИЧНОГО ТИСКУ НА РІЗНІ ТИПИ ПРОВІДНОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ YBaCuO ІЗ ЗАДАНОЮ ТОПОЛОГІЄЮ ПЛОСКИХ ДЕФЕКТІВ

К.В. Тютєрєва¹, К.А. Котвицька^{1,2}, О.М. Соколов¹, М.Р. Вовк¹, Р.В. Вовк^{1,2}

¹Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
61022, пл. Свободи 4, Харків, Україна

²Українська державна академія залізничного транспорту
61050, м. Харків, пл. Фейєрбаха 7, Україна

У роботі досліджено вплив високого гідростатичного тиску до 10 кбар на провідність у базисній аб-площині монокристалічних зразків YBa₂Cu₃O_{7-δ} з системою односпрямованих двійникових меж. Виявлено, що, додавання високого тиску призводить до деякого зменшення величини баричної похідної $d\xi_c/dP$ при одночасному збільшенні dT_c/dP та зміщення за температурою точки 2D-3D кросовера. Обговорюються можливі механізми впливу високого тиску на критичну температуру і довжину когерентності в обсязі експериментального зразка в рамках моделі, що передбачає наявність сингулярностей в електронному спектрі носіїв заряду, який характерний для решіток з сильним зв'язком. Встановлено, що надлишкова провідність $\Delta\sigma(T)$ монокристалів YBa₂Cu₃O_{7-δ} у широкому інтервалі температур $T_c < T < T^*$ підпорядковується експоненційній температурній залежності. При цьому опис надлишкової провідності за допомогою співвідношення $\Delta\sigma \sim (1 - T/T^*) \exp(\Delta_{ab}^*/T)$ може бути інтерпретовано в термінах теорії середнього поля, де T^* представлена, як середньопольова температура надпровідного переходу, а температурна залежність псевдощільності задовільно описується в рамках теорії кросовера БКШ-БЕК. Збільшення тиску призводить до ефекту звуження температурного інтервалу реалізації псевдощільного режиму, тим самим, розширюючи область лінійної залежності $\rho(T)$ в аб-площині.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: монокристали YBaCuO, допущання, гідростатичний тиск, надлишкова провідність, кросовер, флуктуаційна провідність, псевдощільний стан, високотемпературна надпровідність, критична температура

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ ПРОВОДИМОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ YBaCuO С ЗАДАННОЙ ТОПОЛОГИЕЙ ПЛОСКИХ ДЕФЕКТОВ

Е.В. Тютєрєва¹, К.А. Котвицька^{1,2}, А.Н. Соколов¹, Н.Р. Вовк¹, Р.В. Вовк^{1,2}

¹Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
61022, пл. Свободы 4, Харьков, Украина

²Украинская государственная академия железнодорожного транспорта,
61050, г. Харьков, пл. Феєрбаха 7, Украина

В работе исследовано влияние высокого гидростатического давления до 10 кбар на проводимость в базисной аб-плоскости монокристаллических образцов YBa₂Cu₃O_{7-δ} с системой однонаправленных двойниковых границ. Обнаружено, что, приложение высокого давления приводит к некоторому уменьшению величины барической производной $d\xi_c/dP$ при одновременном увеличении dT_c/dP и смещению по температуре точки 2D-3D кросовера. Обсуждаются возможные механизмы влияния высокого давления на критическую температуру и длину когерентности в объеме экспериментального образца в рамках модели, предполагающей наличие сингулярностей в электронном спектре носителей заряда, который

характерен для решеток с сильной связью. Установлено, что избыточная проводимость $\Delta\sigma(T)$ монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в широком интервале температур $T_c < T < T^*$ подчиняется экспоненциальной температурной зависимости. При этом описание избыточной проводимости с помощью соотношения $\Delta\sigma \sim (1 - T/T^*) \exp(\Delta_{ab}^*/T)$ может быть интерпретировано в терминах теории среднего поля, где T^* представлена, как среднеполевая температура сверхпроводящего перехода, а температурная зависимость псевдощели удовлетворительно описывается в рамках теории кроссовера БКШ-БЭК. Увеличение прилагаемого давления приводит к эффекту сужения температурного интервала реализации псевдощелевого режима, тем самым, расширяя область линейной зависимости $\rho(T)$ в ab-плоскости.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: монокристаллы YBaCuO , допирование, гидростатическое давление, избыточная проводимость, кроссовер, флуктуационная проводимость, псевдощелевое состояние, высокотемпературная сверхпроводимость, критическая температура

In the absence of a full microscopic theory regarding the high-temperature superconductivity (HTSC) [1-3], the use of high pressure [4-7] remains an important tool for examining the adequacy of numerous theoretical models and constructing new empirical ways for improving the critical parameters [6,7] of high - T_c materials. In this aspect, compounds of the so-called 1-2-3 system ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) are most promising materials to study. This is caused by several reasons. Compounds of the 1-2-3 system have a rather high critical temperature (T_c) allowing for measurements at temperatures above the nitrogen liquefaction temperature [8]. Relatively easy to obtain single crystal [9] alloy [10] and samples large enough. Electrotransport characteristics of these compounds can be easily varied by changing the oxygen content [11-14] and total [15-17] or partial [18-23] replacement of components. Characteristic feature is the presence of compounds YBaCuO planar defects in them - twin boundaries (TB). TB result from tetra-ortho ferroelectric transition at a saturation of the samples to the stoichiometric oxygen content [24-26]. The presence of TB often creates additional difficulties in the study of power, heat and mass transfer due to the complexity highlight the contribution of these planar defects.

Given the motivation above, the aim of this work investigate the effect of pressure on the resistive characteristics of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals, with the geometry of the transport current applied parallel to TBs, that allows us to minimize the effects of scattering at TBs [27]. According to the present-day views it is this unusual phenomenon which alongside with the actuation paraconductivity [2,3], metal-insulator transitions [31,32] and pseudogap anomalies [28-30] is the key to understanding the nature of HTSC.

EXPERIMENTAL METHODS

The $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals were grown by the solution-melt technique in a gold crucible as detailed elsewhere [33]. For resistive measurements, crystals of a rectangular shape with the dimensions $3 \times 0.5 \times 0.03$ mm³ were selected. The smallest crystal dimension corresponds to the c-axis. The electrical contacts to the samples were formed in the standard 4-probe geometry by applying a silver paste on the crystal surface followed by the attachment of silver leads of 0.05 mm diameter and a three-hour annealing in an oxygen atmosphere at 200°C. Such a procedure allowed us to obtain a contact transient resistance of less than 1 Ω and to conduct resistive measurements at transport currents of up to 10 mA in the ab-plane.

As is well known, when YBCO compounds are saturated with oxygen, a tetra-ortho structural transformation occurs. This results in crystal twinning which minimizes its elastic energy. To obtain samples with unidirectional twins, a bridge of 0.2 mm in width and a distance between the voltage leads of 0.3 mm has been cut out. In doing so, the experimental geometry was chosen such that the electrical current vector I was directed parallel to the twinning plane. The hydrostatic pressure was created in a cylinder-piston pressure multiplier [34]. The pressure value was monitored with a manganin pressure gauge, while the temperature was measured with a copper-constantan thermocouple mounted on the outer surface of the chamber at the sample position level.

RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 shows the temperature dependence of the basal-plane resistivity $\rho_{ab}(T)$ in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystal for a series of pressures. As shown in Fig. 1, the values of T_c and $\rho_{ab}(300)$ at atmospheric pressure are 91.08K and 98.7 $\mu\Omega\text{cm}$, respectively. As it is seen in Fig. 1 and its insets, with increasing applied pressure the resistivity increases and the critical temperature rises with a rate $dT_c/dP = 0.08$ K/kbar, which is consistent with literature data for YBaCuO samples of stoichiometric composition [4,6,7].

In general, the pressure derivative value dT_c/dP can be analyzed relying upon the traditional use of the McMillan formula [35,36] for the $T_c(P)$ dependence, viz.,

$$T_c = \frac{\theta_D}{1.45} \exp\left[-\frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)}\right] \quad (1)$$

where θ_D is the Debye temperature, and μ^* is the screened Coulomb pseudopotential describing the electron repulsion. λ is the electron-phonon interaction which, in turn, depends on the parameters of the electron and phonon spectra of the superconductor

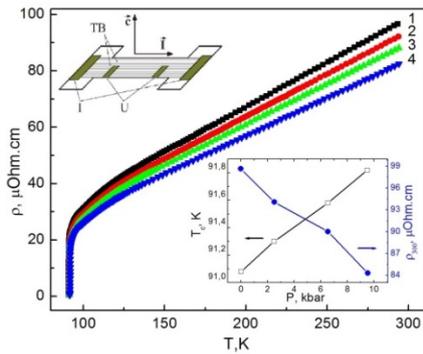


Fig.1. Temperature dependences of the basal-plane electrical resistivity $\rho_{ab}(T)$ of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystal for the series of pressures 1 – 0, 2 – 2.5; 3 – 6.51; 4 – 9.5 kbar. Upper inset: Experimental geometry. Lower inset: Pressure dependence of the critical temperature (left axis) and the resistivity at 300 K (right axis).

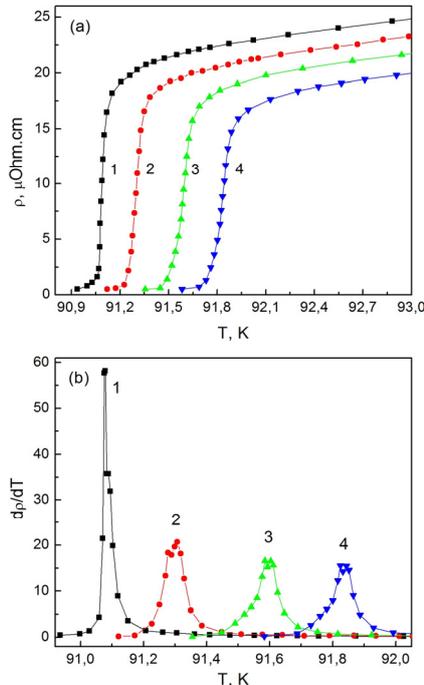


Fig.2. Resistive transitions to the superconducting state (a) and (b) their temperature derivatives.

The experimental dependence $\Delta\sigma(T)$ thus obtained at atmospheric pressure is shown in the inset to Fig. 1 in $\ln\Delta\sigma - 1/T$, representation. One sees that in a rather wide temperature range the curve can be fitted to a straight line, that corresponds to its description by an exponential dependence of the form

$$\Delta\sigma \sim \exp(\Delta_{ab}^*/T), \quad (4)$$

where Δ_{ab}^* is the value determining some thermoactivated process over an energy gap — the “pseudogap”.

At present, the most argued-for scenarios of the realization of the pseudogap state in HTSC cuprates refer to the so-called conception of uncorrelated pairs [2,41], as well as various models of dielectric fluctuations [28]. Among the theoretical works standing up for the former viewpoint one should mention the crossover theory from the BCS mechanism to the Bose–Einstein condensation mechanism (BEC) [41]. Specifically, within this BCS–BEC crossover theory obtained were the pseudogap temperature dependences for the cases of weak and strong coupling. In the general form these dependences read

$$\lambda = \frac{N(\varepsilon_F) \langle I^2(\vec{k} - \vec{k}') \rangle}{M\theta_D^2}, \quad (2)$$

where $N(\varepsilon_F)$ is the density of states at the Fermi level, I is the matrix element of the electron–phonon interaction averaged over the Fermi surface, and M is the ion mass.

The Fig. 2 shows the resistive transitions to the superconducting state in $d\rho/dT - T$ and $\rho - T$ coordinates for a series of pressures. One can distinguish several peaks (Fig. 2b) corresponding to the steps in Fig. 2a. As it has been revealed in [37,38], such a form of the superconducting transition attests to the presence of several phases with different critical temperatures T_{c1} and T_{c2} in the sample volume. These temperatures are defined as those corresponding to the maxima of both peaks. At this, according to the known parabolic law [39], each of these phases is characterized by the respective concentration of the charge carriers.

As follows from Fig. 2a, the increase of the applied pressure leads to some broadening of the superconducting transition and to the change of the height and the shape of the steps, as well as to the temperature upshift of the maxima points. This, in turn, can attest to a substantial modification of the current passes due to the changes in the sizes and the composition of the clusters with different T_c . In the case of non-doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ of oxygen nonstoichiometric composition, phenomena of this kind can be observed as a consequence of the ascending diffusion process [5,38].

As it is seen from Fig. 2a, the increase of the applied pressure leads to an increase of the difference $(T_{c1} - T_{c2})$, which is indicative of a phase segregation in the sample. At the same time, the oxygen concentration in the sample is close to the stoichiometric content, that should minimize the effect of the labile oxygen redistribution on the aforementioned processes. Indeed, as it was shown in [4-7,40], application of a high pressure in the case of nonstoichiometric $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ does not, as a rule, initiate structural relaxation processes which usually takes place in consequence of the diffusion of the labile oxygen in the sample volume.

The application of pressure also leads to expansion of the linear portion 10 K depending $\rho_{ab}(T)$ at high temperatures. The latter appears to reduce the magnitude of the temperature T^* at which the systematic deviation of the experimental points down from a linear function. According to modern concepts, the T^* corresponds to the pseudogap opening temperature [2,28], as will be discussed in more detail below.

The sublinear decrease of $\rho_{ab}(T)$ observed at $T < T^*$ attests to the appearance of the so-called excess conductivity, $\Delta\sigma$, in the crystal. The temperature dependence of the excess conductivity is usually determined as

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0, \quad (3)$$

where $\sigma_0 = \rho_0^{-1} = (A + BT)^{-1}$ is the conductivity determined by interpolating the linear section of $\rho(T)$ to zero temperature and $\sigma = \rho^{-1}$ is the experimental value of the conductivity in the normal state.

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \Delta(0) \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sqrt{\frac{T}{\Delta(0)}} \exp\left[-\frac{\Delta(0)}{T}\right] \times \left[1 + \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{\sqrt{x_0^2 + 1} - 1}{T/\Delta(0)}}\right)\right] \tag{5}$$

where $x_0 = \mu/\Delta(0)$ with μ being the chemical potential of the system of carriers and $\Delta(0)$ the energy gap at $T = 0$, while $\operatorname{erf}(x)$ is the error function.

In the limiting case $x_0 \rightarrow \infty$ (weak coupling) expression (5) acquires the form which is well known in the BCS theory. In the limiting case of strong coupling in the 3D regime ($x_0 < -1$) equation (5)

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \Delta(0) \sqrt{2\pi\Delta(0)T} \exp\left[-\frac{\Delta(0)}{T}\right] \tag{6}$$

reduces to

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sqrt{-x_0} \left(\frac{\Delta(0)}{T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{\sqrt{\mu^2 + \Delta^2(0)}}{T}\right] \tag{7}$$

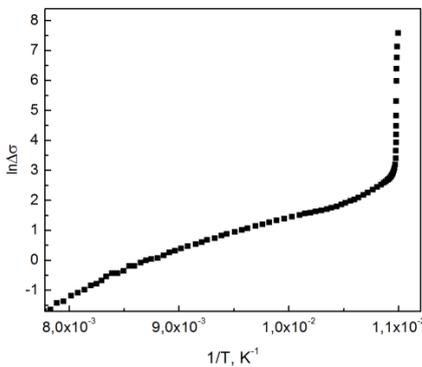


Fig.3. Inverse temperature dependence of the excess conductivity $\Delta\sigma(1/T)$ of the sample at atmospheric pressure.

At this, as it was shown in [2, 29, 42], provided the measurement accuracy is high enough, the pseudogap values in a wide temperature range can be deduced from the basal-plane electrical resistivity $\rho_{ab}(T)$ at temperatures below some characteristic value T^* called the pseudogap opening temperature.

The exponential dependence $\Delta\sigma(T)$ was previously observed in YBaCuO samples [43]. As it was shown in [29,42,43], the approximation of the experimental data can be substantially expanded by introducing the factor $(1-T/T^*)$. In this case the excess conductivity turns out proportional to the density of superconducting carriers $n_s \sim (1-T/T^*)$ and inversely proportional to the number of pairs $\sim \exp(-\Delta^*/kT)$, broken down by the thermal motion

$$\Delta\sigma \sim (1-T/T^*) \exp(\Delta_{ab}^*/T) \tag{8}$$

At this, T^* is regarded as the mean-field superconducting transition temperature, while the temperature interval $T_c < T < T^*$, in which the pseudogap state exists, is determined by the rigidity of the order parameter phase. The latter, in turn, depends on the oxygen deficit. In this way, using the methodology proposed in [29,43], from the experimental curve $\ln\Delta\sigma(1/T)$ one can deduce the temperature dependence $\Delta_{ab}^*(T)$ up to T^* .

Fig. 4 presents the temperature dependences of the pseudogap in $\Delta^*(T)/\Delta_{\max} - T/T^*$ representation for the same series of pressures as in Fig. 1. Here, Δ_{\max} is the value of Δ^* on the plateau away from T^* . The dashed lines in Fig. 2 show the dependences $\Delta^*(T)/\Delta(0)$ versus T/T^* , calculated by Eqs. (6) and (7) in the mean-field approximation within the framework of the BCS–BEC crossover theory [41] for the crossover parameter $\mu/\Delta(0)=10$ (the BCS limit), -2, -5, and -10 (the BEC limit). One sees that as the applied pressure increases, the behavior of the curves transits from Eq. (7) to Eq. (6). This behavior is qualitatively similar to the effect of transformation of the temperature dependence of the pseudogap in YBaCuO samples upon reducing the level of oxygen nonstoichiometry [29]. Evidently, the mentioned correlations in the behavior of the curves $\Delta^*(T)$ are not occasional. Indeed, as is well known from the literature (see, e.g., [4-7,40]), the application of a high pressure to HTSC samples from the 1-2-3 system, as well as an increase of the oxygen content [29] leads to an improvement of the conducting characteristics, that becomes apparent through a rise of the T_c value and a significant reduction of the resistivity. In this way, given some conditionality of the determination of the value of the pseudogap opening temperature T^* from downturns of the $\rho_{ab}(T)$ curves from the linear dependence, the agreement between the experiment and the theory is satisfactory.

As seen from Fig. 3, in the case of approaching T_c is a sharp increase in the absolute value of the excess conductivity. The excess conductivity near T_c is known to be caused by processes of the fluctuation pairing of the charge carriers. It can be described by the power-law dependence derived in the Lawrence-Doniach model [44]. This model assumes a gradual crossover from the two-dimensional (2D) to the three-dimensional (3D) regime of the fluctuation conductivity upon decreasing the sample temperature

$$\Delta\sigma = \left[\frac{e^2}{16\hbar d}\right] \varepsilon^{-1} \{1 + J\varepsilon^{-1}\}^{-1/2} \tag{9}$$

where $(T-T_c^{mf})/T_c^{mf}$ is the reduced temperature with T_c^{mf} being the critical temperature in the mean-field approximation and $J=(2\xi_c(0)/d)^2$ is the interlayer pairing constant with ξ_c being the coherence length along the c-axis and d the thickness of the 2D layer. In the limiting cases, the 3D regime ensues near T_c , when $\xi_c \ll d$ and the interaction is possible in the planes of the conducting layers. In these limiting cases (9) reduces to the known expressions in the Aslamazov-Larkin theory [45]

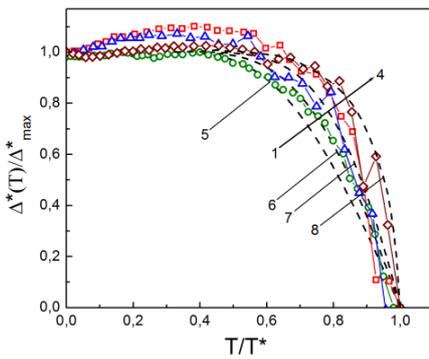


Fig.4. Temperature dependences of the pseudogap in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystal in the reduced coordinates $\Delta^*(T)/\Delta^*_{\text{max}} - T/T^*$ (Δ^*_{max} is the value of Δ^* on the plateau away from T^*).

The curve numbering corresponds to that in Fig. 1. The dashed lines 5-8 show the dependences $\Delta^*(T)/\Delta(0)$ versus T/T^* calculated according to for the crossover parameter $\mu/\Delta(0) = 10$ (the BCS limit), -2, -5, and -10 (the BEC limit) [41], respectively.

temperature the decrease rate of $\Delta\sigma$ speeds up substantially ($\alpha_2 \approx 1$). This fact can be viewed as a signature of the dimensionality change in the fluctuation conductivity. As it follows from Eqs. (10) and (11), in the 2D-3D crossover point

$$\varepsilon_0 = 4[\xi_c(0)/d]^2 \quad (12)$$

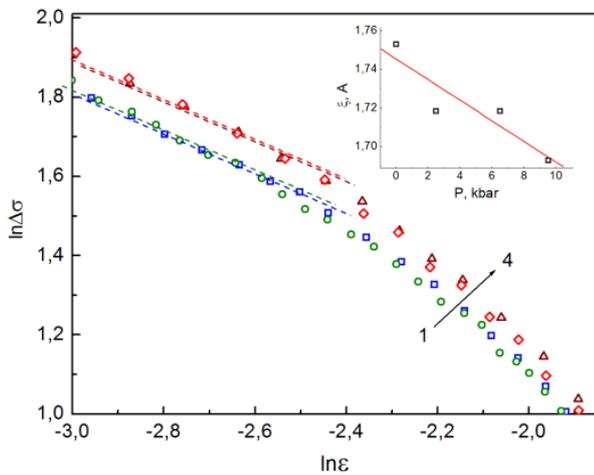


Fig.5. Temperature dependences $\Delta\sigma(T)$ in $\ln\Delta\sigma(\ln\varepsilon)$ representation for a series of pressures. The curve numbering corresponds to Fig. 1. Inset: Pressure dependence of the coherence length $\xi_c(0)$.

$$\Delta\sigma_{2D} = \frac{e^2}{16\hbar d} \varepsilon^{-1}, \quad (10)$$

$$\Delta\sigma_{3D} = \frac{e^2}{32\hbar\xi_c(0)} \varepsilon^{-1/2} \quad (11)$$

In the case of fitting experimental data a crucial role is played by accurate determination of the value of T_c^{mf} , which substantially affects the slope angle in $\Delta\sigma(\varepsilon)$. Usually, while comparing $\xi_c(0)$, with experimental data, d and T_c in (9), (10), and (11) are fitting parameters [46]. However, when such a method is used, one comes up with considerable discrepancies between theory and experiment. This in turn substantiates the necessity of using a scaling factor, the so-called C-factor, as an additional fitting parameter. This C-factor allows one to fit experimental data to calculated ones and, thereby, to account for possible inhomogeneity of the transport current distribution for each specific sample [46]. In our case for T_c^{mf} we took T_c determined at the derivative maximum in the $d\rho_{ab}/dT(T)$ dependences in the superconducting transition region, as it was proposed in [6] and is shown in the inset (b) to Fig.2.

Fig. 5 displays the temperature dependences $\Delta\sigma(T)$ in $\ln\Delta\sigma(\ln\varepsilon)$ representation. One sees that near T_c these dependences are satisfactory approximated by straight lines with a slope of $\alpha_1 \approx -0.5$ corresponding to the exponent $-1/2$ (11), that attests to the 3D character of the fluctuation conductivity in this temperature range. With a further increase of the

In this case, having determined the value of ε_0 and using the literature data for the dependence of T_c and the interlayer distance on δ [47,48], one can calculate $\xi_c(0)$. As it is seen in the inset to Fig. 2, the value of $\xi_c(0)$ calculated by (12) decreases from 1.75 to 1.69 Å with increasing T_c . This is qualitatively different from the analogous pressure dependences of $\xi_c(0)$ for substituent-free YBCO samples, for both optimally doped [6,49] as well as underdoped single crystals [7]. As it was revealed in [6,49], the value of $\xi_c(0)$ for optimally doped crystals is affected by pressure only slightly.

It should also be noted that there is a clear correlation between the behavior of the pressure dependency $\xi_c(P)$ and $T_c(P)$: during the application depressurizing both quantities vary substantially symmetrically - the growth of $T_c(P)$ value $\xi_c(P)$ is reduced and vice versa, which may indicate a change in the same nature of these characteristics. Certain influence in this may have specific mechanisms of the quasiparticle scattering [30,48,50-52], due to the presence in the system of kinematic and structural anisotropy.

CONCLUSION

In summary, the increase of the applied pressure leads to some broadening of the superconducting transition and increases the critical temperature. Such a form of the superconducting transition attests to the presence of several phases with different critical temperatures T_{c1} and T_{c2} in the sample volume. This, can attest to a substantial modification of the current passes due to the changes in the sizes and the composition of the clusters with different T_c .

It is shown that the dependence of the excess conductivity $\Delta\sigma(T)$ is satisfactorily described by the theoretical model Aslamazov-Larkin.

The value of $\xi_c(0)$ decreases from 1.75 to 1.69 Å with increasing T_c . It should also be noted that there is a clear

correlation between the behavior of the pressure dependency $\xi_c(P)$ and $T_c(P)$: during the application depressurizing both quantities vary substantially symmetrically – the growth of $T_c(P)$ value $\xi_c(P)$ is reduced and vice versa, which may indicate a change in the same nature of these characteristics.

The application of a high pressure to HTSC samples from the 1-2-3 system, leads to an improvement of the conducting characteristics, which is reflected in an increase in the absolute value of T_c and a significant decrease in resistivity.

REFERENCES

1. Ashkenazi J., Supercond J. A theory for the high- T_c cuprates: Anomalous normal- state and spectroscopic properties, phase diagram, and pairing // *Nov. Magn.* – 2011. – Vol.24. -P. 1281.
2. Solovjov A.L., Tkachenko M.A., Vovk R.V., Chroneos A. Fluctuation conductivity and pseudogap in single crystals under pressure with transport current flowing under an angle 45° to the twin boundaries // *Physica* – 2014. – Vol.501. –P. 24-31.
3. Vovk R.V., Khadzhai G.Ya., Goulatis I.L., Chroneos A. Fluctuation conductivity of oxygen underdoped $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals // *Physica B* – 2014. - Vol. 436. - P. 88–90.
4. Sadewasser S., Schilling J.S., Paulicas A.P., Veal B.M. Pressure dependence of T_c to 17 GPa with and without relaxation effects in superconducting $YBa_2Cu_3O_x$ // *Phys. Rev. B* - 2000. –Vol.61. - No.1. - P.741-749.
5. Vovk R. V., Khadzhai G. Ya., Nazyrov Z. F., Goulatis I. L., Chroneos A. Relaxation of the normal electrical resistivity induced by high-pressure in strongly underdoped $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals// *Physica B* – 2012. – Vol.407. - P.4470.
6. Mendonca Ferreira L., Pureur P., Borges H. A., Lejay P. Effects of pressure on the fluctuation conductivity of $YBa_2Cu_3O_7$ // *Phys. Rev. B* – 2004. - Vol.69. - 212505.
7. Vovk R.V., Obolenskii M.A., Zavgorodniy A.A., Bondarenko A.V., Goulatis I.L., Samoilov A.V., Chroneos A.I. Effect of high pressure on the fluctuation conductivity and the charge transfer of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ // *J. Alloys and Compounds* -2008. – Vol.453. - No. 1-2. - P. 69-74.
8. Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J., Hor P.H., Meng R.L., Gao L., Huang Z.J., Wang Y.Q., Chu C.W. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. - Vol.58. – P. 908–910.
9. Vovk R.V., Zavgorodniy A.A., Obolenskii M.A., Goulatis I.L., Chroneos A., Pinto Simoes V.M. Effect of high pressure on the metal-dielectric transition and the pseudo-gap temperature range in oxygen deficient $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* – 2011. - Vol.22. – No.1. – P.20-24.
10. Lotnyk D.A., Vovk R.V., Obolenskii M.A., Zavgorodniy A.A., Kováč J., Kaňuchová M., Šefčíková M., Antal V., Diko P., Feher A., Chroneos A. Evolution of the Fishtail-effect in pure and Ag-doped MG-YBCO // *Journal of Low Temperature Physics.* - 2010. - Vol.161. - No.3-4. - P.387-394.
11. Schleger P., Hardy W., Yang B. Thermodynamics of oxygen in $YBa_2Cu_3O_x$ between 450°C and 650°C // *Physica C.* – 1991. - Vol.176. - P.261-273.
12. Vovk R.V., Vovk N.R., Shekhovtsov O.V., Goulatis I.L., Chroneos A. c-axis hopping conductivity in heavily Pr-doped YBCO single crystals // *Supercond. Sci. Technol.* – 2013. – Vol.26. - No. 8. – P.085017.
13. Presland M.R., Tallon J.L., Buckley R.G., Liu R.S., Flower N.D. General trends in oxygen stoichiometry effects on T_c in Bi and Tl superconductors // *Physica C.* – 1991. - Vol.176. – P.95-105.
14. Vovk R.V., Vovk N.R., Khadzhai G.Ya., Dobrovolskiy O.V., Nazyrov Z.F. Evolution of the electrical resistance of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals in the course of long-term aging // *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* – 2014. – Vol.25. –P. 5226-5230.
15. Lutgemeier H., Schmenn S., Meuffels P., Storz O., Schollhorn R., Niedermayer C., Heinmaa I., Baikov Y. A different type of oxygen order in RE $Ba_2Cu_3O_{(6+x)}$ HT c superconductors with different RE ionic radii // *Physica C.* - 1996. - Vol.267. - P.191-203.
16. Vovk R.V., Obolenskii M.A., Zavgorodniy A.A., Goulatis I.L., Beletskii V.I., Chroneos A. Structural relaxation, metal- to-insulator transition and pseudo-gap in oxygen deficient $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ // *Physica C.* – 2009. – Vol.469. - P. 203-206.
17. Vovk R.V., Obolenskii M.A., Zavgorodniy A.A., Goulatis I.L., Chroneos A.I., Pinto Simoes V.M. Incoherent transport and pseudo-gap in $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals with different oxygen content // *J. Mater. Sci: Mater. in Electron.* – 2009. - Vol.20. – P.858-860.
18. Ginsberg D.M. *Physical Properties of High-Temperature Superconductors I.* - Word Scientific, 1989.
19. Chroneos A., Goulatis I.L., Vovk R.V. Atomic scale models for $RBa_2Cu_3O_{6.5}$ and $R_{1-x}P_{rx}Ba_2Cu_3O_{6.5}$ compounds (R=Y and lanthanides) // *Acta Chim. Slov.* - 2007. - Vol.54. - P. 179-184.
20. Vovk R.V., Vovk N.R., Khadzhai G.Ya., Goulatis I.L., Chroneos A. Effect of praseodymium on the electrical resistance of $YBaCuO$ single crystals // *Sol. State Commun.* – 2014. - Vol.190. - P. 18–22
21. Vovk R.V., Khadzhai G.Ya., Dobrovolskiy O.V. Transverse conductivity in $Pr_yY_{1-y}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals in a wide range of praseodymium concentrations // *Appl. Phys. A* – 2014. – Vol.117. – P.997-1002.
22. Bondarenko A.V., Prodan A.A., Obolenskii M.A., Vovk R.V., Arouri T.R. Anisotropy of the flux creep in the motion of vortices along twin-boundary planes in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ single crystals // *Low Temperature Physics.* - 2001. – Vol.27. – No.5. - P.339-344.
23. Vovk R.V., Vovk N.R., Khadzhai G.Ya., Dobrovolskiy O.V., Nazyrov Z.F. Effect of high pressure on the fluctuation paraconductivity in $Y_{0.95}Pr_{0.05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals // *Curr. Appl. Phys.* – 2014. – Vol.14. – P.1779-1782.
24. Belyaeva A.I., Vojtsenya S.V., Yuriyev V.P., Obolenskii M., Bondarenko A. Twin boundaries role in superconducting properties formation of single crystals $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ // *Solid State Commun.* – 1993. – Vol.85. – No.5. – P.427–430.
25. Bondarenko A.V., Shklovskij V.A., Vovk R.V., Obolenskii M.A., Prodan A.A. Pinning and dynamics of magnetic flux in $YBaCuO$ single crystals for vortex motion along twin boundaries // *Low Temp. Phys.* - 1997. – Vol.23. - P.962-967.
26. Vovk R.V., Obolenskii M.A., Zavgorodniy A.A., Nazyrov Z.F., Goulatis I.L., Kruglyak V.V., Chroneos A. Influence of longitudinal magnetic field on the fluctuation conductivity in slightly Al-doped $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals with a given topology of plane defects // *Modern Physics Letters B.* - 2011. - Vol.25. - P. 2131-2136.
27. Vovk R.V., Vovk N.R., Dobrovolskiy O.V. Aging Effect on Electrical Conductivity of Pure and Al-Doped $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Single Crystals with a Given Topology of Planar Defects // *Hindawi Publishing Corporation Advances in Condensed Matter Physics.*-

2013. - Vol.2013, Article ID 931726.
28. Sadovskii M.V., Nekrasov I.A., Kuchinskii E.Z., Pruschke Th., Anisimov V.I. Pseudogaps in strongly correlated metals: a generalized dynamical mean-field theory approach // *Phys. Rev. B* - 2005. - Vol.72. - Article ID 155105.
 29. Vovk R.V., Obolenskii M.A., Zavgorodniy A.A., Goulatis I.L., Chroneos A., Biletskiy E.V. Resistive investigation of pseudogap state in non-stoichiometric $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Re=Y, Ho) single crystals with due account for BCS - BEC crossover // *J. Alloys Compd.* - 2009. - Vol.485. - P.121-123.
 30. Vovk R. V., Vovk N. R., Samoilov A.V., Goulatis I. L., Chroneos A. Effect of long aging on the resistivity properties of optimally doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals // *Solid State Commun.* - 2013. - Vol.170. - P.6-9.
 31. Widdera K., Bernera D., Geserich H.P., Widderb W., Braunb H.F. Optical investigation of the metal-insulator transition in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$: A comparison with $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // *Physica C*. - 1995. - Vol.251. - No.3-4. - P.274-278.
 32. Vovk R.V., Nazyrov Z.F., Goulatis I.L., Chroneos A. Metal- to-insulator transition in $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals with various praseodymium contents // *Physica*. - 2013. - Vol.485. - P.89-91.
 33. Obolenskii M.A., Bondarenko A.V., Beletskii V.I. Sintez i fizicheskie svoistva monokristallov $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // *FNT*. - 1990. - T.16. - No.9. - S.574.
 34. Balla D.D., Bondarenko A.V., Vovk R.V., Obolenskii M.A., Prodan A.A., Effect of hydrostatic pressure on the resistance and critical temperature of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals // *Low Temp. Phys.* - 1997. - Vol.23. - P.777.
 35. McMillan W. L. Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors // *Phys. Rev.* - 1968. - Vol.167. - P. 331.
 36. Obolenskiy M.A., Balla D.D., Zavgorodniy A.A., Vovk R.V., Nazyrov Z.F., Goulatis I.L., Januszczyk M., Latosińska J.N. Compression Changes in Electrical Resistance and Critical Temperature of $\text{Nb}_{1-x}\text{Se}_x\text{Sn}_x$ Single Crystals // *Acta Physica Polonica A*. - 2012. - Vol.122. - No.1. - P.1111-1113
 37. Obolenskii M. A., Bondarenko A.V., Vovk R. V., Prodan A.A. Resistive relaxation processes in oxygen-deficient single crystals of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Low Temp. Phys.* - 1997. - Vol.23. - P.882.
 38. Vovk R.V., Nazyrov Z.F., Obolenskii M.A., Goulatis I.L., Chroneos A., Simoes V.M. Phase separation in oxygen deficient $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals: effect of high pressure and twin boundaries // *Philosophical Magazine*. - 2011. - Vol.91. - No.17. - P.2291.
 39. Tallon J.L., Berbhard C., Shaked H., Hitterman R.L., Jorgensen J.D. Generic superconducting phase behavior in high- T_c cuprates: T_c variation with hole concentration in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Phys. Rev. B*. - 1995. - Vol. 51. - 12911.
 40. Griessen R. Pressure dependence of high- T_c superconductors // *Phys.Rev.B*. - 1987. - Vol.36. - P.5284-5290.
 41. Babaev E., Kleinert H. Nonperturbative XY-model approach to strong coupling superconductivity in two and three dimensions // *Phys. Rev. B*. - 1999. - Vol.59. - P.12083.
 42. Vovk R.V., Obolenskiy M.A., Zavgorodniy A.A., Lotnyk D.A., Kotvitskaya K.A. Temperature dependence of the pseudogap in aluminum and praseodymium-doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals // *Physica B*. - 2009. - Vol.404. - P.3516.
 43. Vovk R. V., Zavgorodniy A. A., Obolenskii M. A., Goulatis I. L., Chroneos A., Pinto Simoes V. M. Influence of high pressure on the temperature-dependence of the pseudo-gap in oxygen deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals // *Modern Physics Letters B*. - 2010. - Vol.24. - No.22. - P. 2295-2301.
 44. Lawrence W.E., Doniach S. Theory of layer structure superconductors // *Proceedings of the 12th International Conference on Low Temperature Physics*. - Kyoto, Japan. Edited by E. Kanda (Keigaku, Tokyo). - 1970. - P.361.
 45. Aslamazov L.G., Larkin A.I. Vliyanie fluktuatsii na svoistva sverkhprovodnikov pri temperaturakh vyshe kriticheskoi // *FTT*. - 1968. - T.10. - No.4. - S.1104.
 46. Friedman T.A., Rice J.P., Giapintzakis J., Ginzberg D.M. In-plane paraconductivity in a single crystal of superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // *Phys. Rev. B*. - 1989. - Vol.39. - P.4258.
 47. Chryssikos G. D., Kamitsos E. I., Kapoutsis J. A., Patsis A. P., Psycharis V., Kafoudakis A., Mitros C., Kallias G., Gamari-Seale E., Niarchos D. X- ray diffraction and infrared investigation of $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ and $\text{R}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ compounds (R Y and lanthanides) // *Physica C*. - 1995. - Vol.254. - No.1-2. - P.44.
 48. Vovk R.V., Obolenskii M.A., Nazyrov Z.F., Goulatis I.L., Chroneos A., Pinto Simoes V.M. Electro-transport and structure of 1-2-3 HTSC single crystals with different plane defects topologies // *J. Mater. Sci.* - 2012. - Vol.23. - P.1255.
 49. Vovk R.V., Vovk N.R., Khadzhai G.Ya., Goulatis I.L., Chroneos A. Effect of high pressure on the electrical resistivity of optimally doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals with unidirectional planar defects // *Physica B*. - 2013. - Vol.422. - P.33-35.
 50. Smith D.H.S., Vovk R.V., Williams C.D.H., and Wyatt A.F.G. Pressure dependence of phonon interactions in liquid ^4He // *Phys. Rev. B*. -2005. -Vol. 72. - No.5. - 054506 (1-7).
 51. Vovk R.V., Williams C.D.H., Wyatt A.F.G. High-energy phonon pulses in liquid ^4He // *Phys. Rev. B*. - 2004. - Vol.69. - P.144524.
 52. Smith D.H.S., Vovk R.V., Williams C.D.H., Wyatt A.F.G. Interactions between phonon sheets in superfluid helium // *New Journal of Physics*. -2006. -Vol.8. - No.8. - P. 128 (1-19).

PACS: 44.25.+f, 47.20.Bp

FORMATION OF ELEMENTARY CONVECTIVE CELL IN HORIZONTAL LAYER OF VISCOUS INCOMPRESSIBLE FLUID

L.S. Bozbej^{*,***}), B.V. Borts^{*)}, A.O. Kostikov^{**,***}), V.I. Tkachenko^{*,**})

^{*)} «Kharkov Institute of Physics and Technology» NAS of Ukraine

Akademicheskaya str. 1, 61108, Kharkov, Ukraine

^{***)} V.N. Karazin Kharkiv National University

Svobody sq. 4, 61022, Kharkov, Ukraine

^{****)} «A.N. Podgorny Institute for Mechanical Engineering Problems» of NAS of Ukraine

Pozharsky str. 2/10, 61046, Kharkov, Ukraine

E-mail: tkachenko@kipt.kharkov.ua

Received October 5, 2015

It is experimentally shown that with the increase of temperature of the vessel bottom with horizontal oil layer, separately placed convective cells appear in the quantity from one-two at the beginning of the process and till full fill-up of the oil volume at the end. On the basis of the obtained experimental data the theoretical model describing a cylindrical convective cell is offered, for which the structure of space speed distribution and temperature is calculated. Energy substantiation of the principle of pavement (coating) of the liquid surface with cylindrical convective cells is presented.

KEYWORDS: elementary convective cell, convective processes, transfer of heat, temperature gradient, velocity of mass transfer

ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ КОНВЕКТИВНОЙ ЯЧЕЙКИ В ГОРИЗОНТАЛЬНОМ СЛОЕ ВЯЗКОЙ НЕСЖИМАЕМОЙ ЖИДКОСТИ

Л.С. Бозбей^{*,***}), Б.В. Борц^{*)}, А.О. Костиков^{**,***}), В.И. Ткаченко^{*,**})

^{*)} «Харьковский физико-технический институт» НАН Украины

ул. Академическая, 1, 61108, г. Харьков, Украина

^{***)} Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

пл.Свободы, 4, 61022, г. Харьков, Украина

^{****)} «Институт проблем машиностроения имени А.Н. Подгорного» НАН Украины

ул. Пожарского, 2/10, 61046, г. Харьков, Украина

Експериментально показано, що з підвищенням температури дна ємкості з горизонтальним шаром масла виникають окремо розташовані циліндричні конвективні ячейки в кількості від однієї-двох, в началі процесу, і до повного заповнення ними об'єму масла - в кінці. На основі отриманих експериментальних даних запропонована теоретична модель, описуюча циліндричну конвективну ячейку для котрої розрахована структура просторового розподілу швидкості масопереносу і температури. Сформульований енергетичний принцип формування конвективних структур в шарі вязкої, підігріваної знизу несжимаємої рідини. Дано енергетичне обґрунтування принципу замощення (покряття) поверхні рідини циліндричними конвективними ячейками.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: елементарна конвективна ячейка, конвективні процеси, перенос тепла, температурний градієнт, швидкість масопереносу

ФОРМУВАННЯ ЕЛЕМЕНТАРНОЇ КОНВЕКТИВНОЇ КОМІРКИ В ГОРИЗОНТАЛЬНОМУ ШАРІ В'ЯЗКОЇ НЕСТИСЛОВОЇ РІДИНИ

Л.С. Бозбей^{*,***}), Б.В. Борц^{*)}, А.О. Костиков^{**,***}), В.И. Ткаченко^{*,**})

^{*)} «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України

вул. Академічна, 1, 61108, м. Харків, Україна

^{***)} Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

майдан Свободи, 4, 61022, м. Харків, Україна

^{****)} «Інститут проблем машинобудування імені А.Н. Подгірного» НАН України,

вул. Пожарського, 2/10, 61046, м. Харків, Україна

Експериментально показано, що з підвищенням температури дна ємкості з горизонтальним шаром масла виникають окремо розташовані циліндричні конвективні комірки в кількості від однієї-двох, на початку процесу, і до повного заповнення ними об'єму масла - у кінці. На основі отриманих експериментальних даних запропонована теоретична модель, що описує циліндричну конвективну комірку, для якої розрахована структура просторового розподілу швидкості масопереносу і температури. Сформульований енергетичний принцип формування конвективних структур у шарі вязкої, що підігрівається знизу, нестиислої рідини. Дано енергетичне обґрунтування принципу замощення (покряття) поверхні рідини циліндричними конвективними комірками.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: елементарна конвективна комірка, конвективні процеси, перенесення тепла, температурний градієнт, швидкість масопереносу

The French physicist Henri Bernard conducted the experiment on the research of mass-transfer in the heated from below layer of permaceti oil, where appearance of hexagonal cells was observed in 1900. Subsequently such type of a cell began to call by his name [1; 2], although as Relay mentioned in [3], it looks like Hendri Bernard was not

acquainted with James Thomson paper [4], where he describes similar structures in the layers of soap water, cooled from above (honeycomb structure in emulsions).

Most often the ordered structures in the form of Bernard cells are met in nature. It can be for example multi-layer systems of granulation on the Sun [5], cells on clouds [6], one-layer structures on the surface of saline lakes [7], hexahedral columns on islands and in caves [8], structures of ice peaks and cavities under uneven melting of soils [9], ordered convective cells in the upper mantle of the Earth. [10].

As far as the granulation on the Sun, it is observed in convective zone on the distance approximately 2×10^5 km, forming 20-27 layers, consisting of Bernard cells [11]. Proceeding from observations, there are three different scales of granulation: granulation (with typical diameter 150 - 2500 km), mezogranulation $(5.0 - 10.0) \times 10^3$ km and supergranulation (more than 2×10^4 km). Lower layers of granulation of convective zone can be characterized as supergranulation, since the granule size changes within the limits $(2 - 4) \times 10^4$ km, and thickness - $(3 - 8) \times 10^3$ km [12, 13]. Life period of granules depends on the size and placement in the convective zone: the biggest (super-granules) exist about 20-36 hours, the smallest, which are located in the outer layers of the zone, about 2 minutes. Speed of the fluxes on the axis of such cells is directed for the Sun center. Value of typical horizontal speed in cells, measured on Dopplergrams, is determined by value $v_g = 205$ m/s. In other publications its value is in the interval from 170 m/s to 360 m/s. [14]. Average density of the substance, which forms the convective cells on the Sun in convective layer is of order $\rho = 1.4 \times 10^3$ kg/m³, and distribution of the temperature in the layer and characteristic coefficients have the following meanings [12-14]: $T_2 = 2 \times 10^6$, $T_1 = 5 \times 10^3$ K – temperature of the upper and lower layer, correspondingly; $g^* = 273.1$ m/s² acceleration of gravity; $\nu = 635$ m/s² - kinematic viscosity; $\chi = 705.6$ m/s² – thermal conductivity factor; $\beta = 3.42 \times 10^{-3}$ K⁻¹ – volume thermal expansion factor.

It is known that solutions describing horizontal and vertical speed components of the speed inside of the cell, as a result of geometrical transformations, can form such structures, as convective horizontal shafts, square convective cells and regular polygons (triangles and hexagons) [3, 15 - 17]. These structures are fully filling the volume of convective layer and thus provide maximal transfer of heat between the layer boundaries.

However, in our opinion, main principle of forming the polygonal convective structures in temperature-tensed area should be not the geometric constructions but energy principle. This principle is visually demonstrated on the appearance of Bernard cell in the layer of viscous fluid: with the increase of vessel bottom temperature, progressive increase of quantity of convective cells till the point of full filling of the whole volume is observed.

In other words, this principle reads: the more the temperature of the vessel bottom under correspondent temperature gradient, the more convective cells appear, form of which, while vessel volume is filling, is reached to polygonal (including hexagonal), and the more effective heat exchange between the heated lower border of the environment with upper takes place.

For realization of such energy principle of formation of convective cells introduction of idea of elementary convective cell is needed, from a large number of which, under their tight packing, polygonal convective structures can form [18, 19]. Thus for example, selection of cubic convective cell with free boundaries as the elementary cell turned to be productive under description of processes of Langmuir circulations (LC) [20].

Purpose of this paper is experimental observation and mathematical description of elementary convective cell in the layer of viscous incompressible fluid, determination of its characteristic physical parameters.

EXPERIMENTAL DATA ON PARAMETERS OF BENARD CELLS

One of the questions arising during the research of Bernard cells is the question on the value of aspect number, which determines ratio of Bernard cells diameter to the depth of liquid depth layer. Experimental data of these values, taken from different scientific publications and obtained by authors in laboratory conditions are presented in Table 1, where $A_n = d/h$ local aspect number, equal to ratio of cell diameter D to the layer thickness h .

The error of the presented experimental data constitutes the value 5 - 10 %.

Table 1.

Geometrical sizes of Bernard cells			
Source	Diameter D , mm	Thickness h , mm	A_n
M. Van – Dyke [21], Koschmieder E.L. [22]	6.25	1.9	3.3
E. D. Eidelman [23]	3.0	1	3.0
Experimental dada [18]	3.2	1.0	3.2

EXPERIMENTAL TECHNIQUE

Experimental data, presented in Table 1, are obtained with use of vacuum oil BM - 5 (2 ml) with addition of small quantity of aluminum powder (0.056 g). Conditions of experiment were the following. Oil with thickness layer about 1 mm was pored into cylindrical vessel with radius 26 mm and height 2.5 mm. Heating of the vessel was conducted from below from electric furnace, temperature of oil on the vessel bottom was on the level 120 ± 1 °C. Kinematic viscosity of oil under mentioned temperatures was estimated in the value 10 mm²/s [24].

It was shown in the experiments, that when reaching the temperature of the vessel bottom $T \approx 120 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$, in vacuum oil with layer thickness about 1.0 mm Bernard cells appeared with diameter 3.2 mm.

Dependence of quantity of convective cells in the liquid layer on the temperature vessel bottom temperature. In order to research the dependence of quantity of convective cells on the temperature value of the vessel bottom, a number of experiments was conducted, conditions of which correspond to those which are described in experiments on determination of local aspect number of Bernard cell (see Table 1).

Fig.1 shows photos of cylindrical convective cells, number of which increases with the increase of vessel bottom temperature from 44 °C to 120 °C starting from one – two cells and ending with their tight packing of oil surface with appearance of polygons including hexagons. Temperature gradient dT/dz remained on the same level 10 -13 °C/mm with the increase of the vessel bottom temperature.

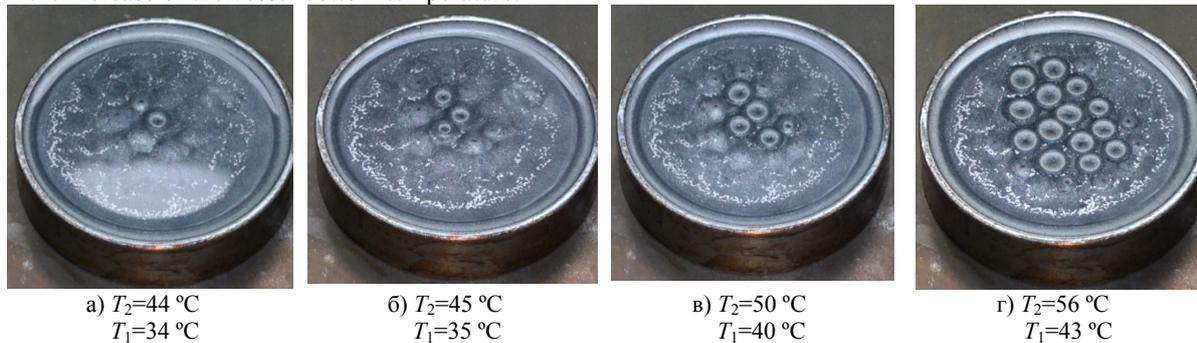


Fig.1. Change of number of cylindrical convective cells depending on the vessel temperature T_2 change (T_1 – temperature of the upper oil layer). Local aspect number of cells about $A_n = 3.2$.

Proceeding from results of the experiments, presented on Fig. 1, it can be concluded that with the increase of the vessel bottom temperature, number of convective cells increases under insignificant increase of temperature gradient. The cells observed in experiment until full filling of the oil value with them, create circles with diameter about 3.2 mm on the upper surface of the oil and are characterized with separate mutual position.

MATHEMATICAL MODEL OF DESCRIPTION OF CONVECTIVE PROCESSE IN VISCOUS ENVIRONMENTS WITH FREE BOUNDARIES

In Rayleigh problem [3, 17, 18] infinite in the direction of axes x and y layer of viscous liquid with thickness h is studied. z axis is directed upwards, perpendicular to the borders of the layer $z=0$ and $z=h$. Distribution of temperature inside the layer $T_0(z)$ is given so that the temperature of the lower border is more than the temperature of the upper border: $T_0(0)=T_2$, $T_0(h)=T_1$ ($T_2 > T_1$). We assume that in condition of equilibrium, distribution of temperature in the layer is described with linear function from the coordinate z :

$$\bar{\nabla} T_0(z) = -\frac{\Theta}{h} \bar{e}_z \quad (1)$$

where $\Theta = T_2 - T_1$ - difference of temperatures between lower and upper planes, \bar{e}_z - unit vector, directed along the axis z .

The initial system of equations for dimensionless disturbances constitutes Navier-Stokes equation in the Boissinesq approximation and has the view: [15 - 17]:

$$\frac{\partial \bar{v}}{\partial t} = -\bar{\nabla} p + \Delta \bar{v} + R T \bar{e}_z \quad (2)$$

$$P \frac{\partial T}{\partial t} - v_z = \Delta T \quad (3)$$

$$\text{div}(\bar{v}) = 0, \quad (4)$$

where Δ - Laplace operator, $\bar{\nabla}$ - gradient operator, $R = g\beta h^3 \Theta / (\nu \chi)$ - Rayleigh number, g – acceleration of gravity, directed against axis z , $P = \nu / \chi$ - Prandtl number, ν and χ - coefficients of kinematic viscosity and thermal diffusivity of the liquid correspondingly, β - coefficient of volume thermal expansion of the liquid, $\bar{v} \equiv (v_x, v_y, v_z)$, p, T - velocity, pressure and temperature disturbance, correspondingly.

While diverting the system of equations (2) - (4) to dimensionless form the following measurement units were used: length unit – thickness of the layer h ; time unit - $\tau = h^2 \nu^{-1}$; temperature unit - Θ .

In order to determine “normal” disturbances in viscous heated from below liquid layer, equation system (2) - (4) can be used, on condition that it should be filled with boundary conditions.

The task with free boundary conditions when the tangent tensions and temperature disturbances on the layer

boundaries $z = 0$ and $z = 1$ are equal to zero:

$$v_z = 0, \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} = 0, T = 0. \quad (5)$$

System of equations (2) - (4) and boundary conditions (5) determine identically the spectrum of characteristic equilibrium conditions of the viscous, incompressible, and heated from below liquid, which can form such structures as convective shafts and regular polygons [15 - 17].

It should be noted that observed data on the Sun granulation, apparently indicate that the equations system, describing convective mass-transfer of the solar matter in gravitation and temperature fields [14], in linear approximation, neglecting rotation of the Sun and generation of magnetic field, can be brought to equation system (2) - (4) and boundary conditions (5).

Thus Navier-Stokes equations system in Boissinesq approximation (system of equations (2) - (4) with boundary conditions (5)) can be used for research of spectrums of convective disturbances and conditions of stable existence of layer of viscous, incompressible fluid, including solar substance, earth clouds, frozen ground and Earth mantle.

THEORY OF ELEMENTARY CONVECTIVE CELL WITH FREE BORDERS

Reference equations and boundary conditions. Taking into account the fact that view of the presented on Fig.1 convective cells has cylindrical form, we can find the solution of the task on the stability of equilibrium of heated from below layer of viscous, incompressible fluid in cylindrical geometry, assuming the boundary conditions are free.

Free boundary conditions in the cylindrical coordinate system (r, ϕ, z) correspond to the demand of absence of the layer on borders under $z = 0$ and $z = 1$ tangential stresses, i.e. $\partial v_r / \partial z = 0$. This demand follows from boundary conditions in rectangular coordinate system $\partial v_x / \partial z = 0$ and $\partial v_y / \partial z = 0$, where variable z , after becoming non-dimensional on the layer depth h , changes in the limits from 0 to 1.

It is easy to show that for cylindrical cell boundary conditions coincide with conditions (5).

Based on experimental results presented on Fig.1, it can be concluded that structure of convective cells does not depend on azimuth angle ϕ . That is why we will study all disturbed values in axial-symmetrical approximation, which is we assume everywhere $\partial / \partial \phi = 0$.

In this case for layer with free plane boundaries, after action of the operator $\text{rot}(\text{rot}(\dots))$ on equation (2) and its record of z - projection, equations (2) - (3) take the view:

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta v_z = \Delta \Delta v_z + R \Delta_{\perp} T \quad (6)$$

$$P \frac{\partial T}{\partial t} = \Delta T + v_z \quad (7)$$

where $\Delta = \Delta_{\perp} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, $\Delta_{\perp} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right)$ - transverse Laplacian.

Solution of initial system of equations. The equations (6), (7) have particular solutions, which describe the time dynamics of disturbances of vertical speed and temperature in axially-symmetric cylindrical cell:

$$v_z(r, z, t) = v(z) J_0(k_r r) \exp(-\lambda t) \quad (8)$$

$$T(r, z, t) = \vartheta(z) J_0(k_r r) \exp(-\lambda t) \quad (9)$$

where λ - eigenvalues, which characterize attenuation ($\lambda > 0$), rise ($\lambda < 0$) or stationary condition ($\lambda = 0$) of disturbances (5), (6); $v(z)$ and $\vartheta(z)$ - are amplitudes of disturbances of vertical speed and temperature correspondingly; $J_0(x)$ - Bessel functions of the first type of zero order from argument x ; k_r - radial wave number, which characterizes dependence of disturbances on transverse coordinate r .

For free boundary conditions in cylindrical cells, determined by expression:

$$v(0) = v(1) = 0, \quad \partial^2 v(0) / \partial z^2 = \partial^2 v(1) / \partial z^2 = 0, \quad \vartheta(0) = \vartheta(1) = 0, \quad (10)$$

values of disturbance amplitude of vertical speed $v(z)$ and temperature $\vartheta(z)$ can be presented by simple harmonics [15, 16], and the solutions can be presented in the following way:

$$\begin{aligned} v_z(r, z, t) &= A \cdot \sin(n\pi z) J_0(k_r r) \exp(-\lambda t), \\ T(r, z, t) &= B \cdot \sin(n\pi z) J_0(k_r r) \exp(-\lambda t) \end{aligned} \quad (11)$$

where $n = 1, 2, 3, \dots$ - integral numbers, A and B - constant coefficient.

Expression for radial liquid speed in convective cell $v_r(r, z, t)$ can be obtained from the condition of its incompressibility (equation(4)):

$$v_r(r, z, t) = -An\pi k_r^{-1} \cos(n\pi z) J_1(k_r r) \exp(-\lambda t) \tag{12}$$

Thus, parameters of cylindrical convective cell with free boundaries are determined in this part.

Determination of radial wave number of perturbed velocity. Solution (12) corresponds to physically substantiated boundary conditions: on cell axis ($r=0$) and on its external border ($r=R_c$) – radial speed should be equal to zero. Radial wave number value can be determined from this:

$$k_{r,i} = \sigma_{1,i} R_c^{-1}, \tag{13}$$

where R_c - radius of convective cell, $\sigma_{1,i}$ - i - zero of Bessel function of the first type of the first order ($J_1(\sigma_{1,i})=0$), $i=1,2,3,\dots$. In particular, first five Bessel function zeros have the following meanings [25]: $\sigma_{1,1}=3.832$; $\sigma_{1,2}=7.016$; $\sigma_{1,3}=10.173$; $\sigma_{1,4}=13.324$; $\sigma_{1,5}=16.471$.

It should be noted that solution of the type (8) is presented in [20, 26, 27] where on its basis current lines were built and axial-symmetric location of concentric convective shafts was analyzed. However usage of physically substantiated boundary conditions, which determined radial wave number of the obtained solutions is not mentioned in these papers.

Fig. 2 shows isolines (relative unit) of velocities projections in convective cells, described by solutions (8), (9) taking into account (11) under $n=1$. As it follows from figures, despite the cell of rectangular geometry [15], maximal meaning of module of vertical speed of the cylindrical cell $|v_z(r, z, t)|$ on the axis is more of its meaning on the outer border, and maximums of radial speed $|v_r(r, z, t)|$ on the lower and upper borders of the cell are equal and are equally dislodged to its axis. Calculations show that isolines of distribution over coordinates of the relative temperature of the cylindrical cell T/B correspond to the distribution of relative vertical speed with opposite sign.

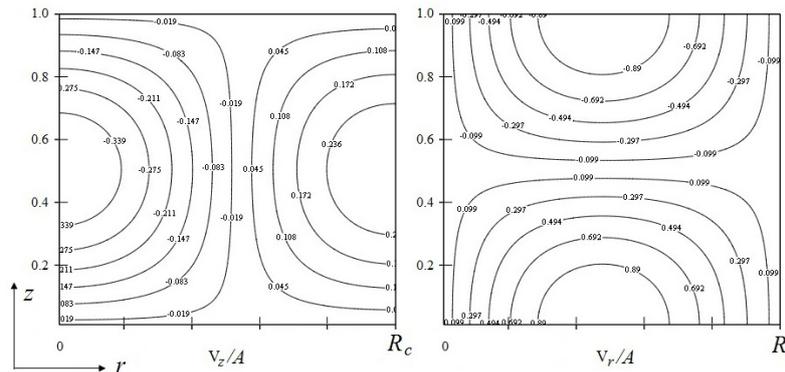


Fig. 2. Isolines of relative vertical and horizontal projections of speeds in convective cell.

Determination of the eigenvalues of cylindrical convective cell. In order to determine the spectrum of the eigenvalues for solutions (8), (9), their placement into input equations (2), (3) is needed. Such placement results in two equations, connecting the amplitudes of disturbances A and B :

$$\begin{aligned} (\pi^2 n^2 + k_{r,i}^2) [\lambda - (\pi^2 n^2 + k_{r,i}^2)] A + R k_{r,i}^2 B &= 0, \\ A + [\lambda P - (\pi^2 n^2 + k_{r,i}^2)] B &= 0. \end{aligned} \tag{14}$$

For existence of nontrivial solution of system of equations (14) its determinant should be compared to zero. As a result of this we will get the square equation relatively to the proper numbers λ . Roots of this equation $\lambda_{n,i}^\pm$ are determined with following expressions:

$$\lambda_{n,i}^\pm = \frac{P+1}{2P} (n^2 \pi^2 + k_{r,i}^2) \pm \left(\left(\frac{P-1}{2P} \right)^2 (n^2 \pi^2 + k_{r,i}^2)^2 + \frac{R k_{r,i}^2}{P(n^2 \pi^2 + k_{r,i}^2)} \right)^{\frac{1}{2}}. \tag{15}$$

Spectrum of the eigenvalues (15) turns to be discrete not only on the mode of disturbances n , but also on radial wave of the cylindrical cell $k_{r,i}$, which receives discrete meanings, depending on the radius of cell R_c and roots of Bessel function $\sigma_{1,i}$.

Fig 3.a,b shows diagram of the surfaces, describing dependencies of real parts of the eigenvalues $\lambda_{n,i}^\pm$ on Rayleigh number R , Prandtl number P for the main mode $n=1$ at $i=1$ and $R_c=3$. While constructing the surface, the following change ranges R and P : $0.1 \leq P \leq 3.0$; $-5000 \leq R \leq 5000$ were set, and cell radius meaning R_c was

selected in accordance with experimental data, presented in Table 1. On Fig. 3 to the left from diagram of surface of dependency of real parts of the eigenvalues from Rayleigh numbers and R Prandtl numbers P their levels lines are shown.

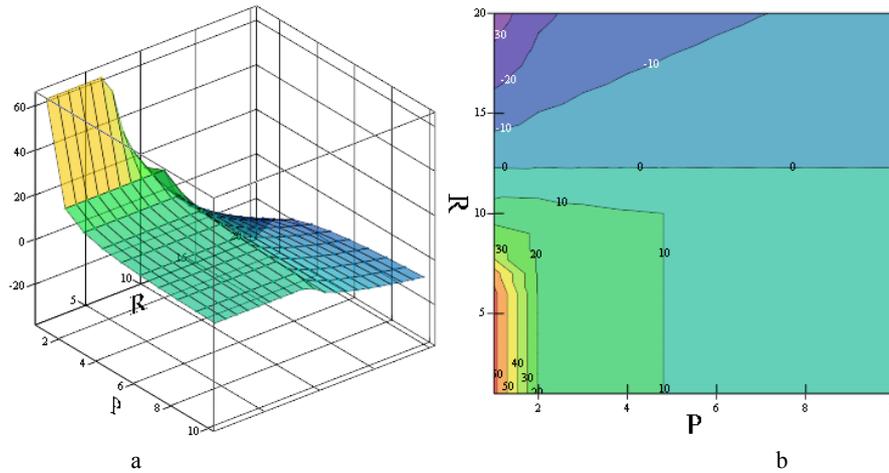


Fig. 3. Dependence of real parts of the eigenvalues $\text{Re}(\lambda_{1,1}^-)$ on the Rayleigh numbers R and Prandtl numbers P .

a – overall view, b – top view

It should be noted that imaginary values of solutions (15) provide oscillations of solutions (8), (9) which do not result in growth of their amplitudes.

Calculations show that real part of the eigenvalues $\text{Re}(\lambda_{1,1}^+)$ is positive. For the such the eigenvalues, solutions (8), (9) attenuate exponentially.

Real part of other type of solutions $\text{Re}(\lambda_{1,1}^-)$ (see Fig. 3) has areas either of positive or of negative meanings. As it follows from this there are meanings equal to zero in the spectrum of the eigenvalues $\text{Re}(\lambda_{1,1}^-)$. This fact means that under $\text{Re}(\lambda_{1,1}^-) = 0$ in the cell, described by solutions (8), (9), stable condition of convective mass transfer is observed.

Determination of radius of cylindrical convective cell. Due to the fact that, for researched in the paper oil, the characteristic time turns to be about $\tau = 0.1$ s, then based on proportionality of disturbed vertical speed to the exponential multiplier $\exp(-\lambda(t/\tau))$, stable existence of cylindrical cell is only possible at $\text{Re}(\lambda_{1,1}^-) \approx 0$. From thism for the main mode ($n = 1$), incomplete cubical equation can be written for determination of cell radius R_c :

$$f(x) \equiv x^3 - Rx + R\pi^2 = 0, \tag{16}$$

where $x = \pi^2 + (\sigma_{1,i}/R_c)^2$.

We will study only real solutions of equation (16). Under $R \geq 27\pi^4/4$ equation has three real solutions, two of which under $R \equiv R_{\min} = 27\pi^4/4$ are equal to [28]:

$$x_{1,2}(R) = -(a_+(R) + a_-(R))/2 \mp i\sqrt{3}(a_+(R) - a_-(R))/2$$

$$x_3(R) = a_+(R) + a_-(R)$$

$$\text{где } a_{\pm}(R) = \sqrt[3]{-\pi^2 R/2 \pm \sqrt{Q(R)}}, \quad Q(R) = -(R - 27\pi^4/4)R^2/27.$$

Radius of convective cell, based on solutions of equation (16) can be determined by one of the following expressions:

$$(R_c)_k = \sigma_{1,i} \sqrt{R/(x_k(R))^3} \tag{17}$$

where $k = 1, 2, 3$, $x_k(R)$ -solution of equation (16).

In order to select from expressions (17) of the physically substantiated meaning of convective cell radius we will proceed from the following experimental fact: with the increase of oil layer thickness cell radius in increasing. That is why as the results of numerical calculations show, in the expression (17), solution $x_1(R)$ should be used.

Qualitative estimation of heat power of the convective cell W under $z = 0.5, n = 1, \lambda = 0$ shows proportionality to the radius R_c :

$$W = \alpha AC \rho S_{\Sigma} (T_2 - T_1), \quad (18)$$

where α - coefficient of proportionality is about one, C - specific heat capacity of the liquid, $S_{\Sigma} = 2\pi R_c \Delta$ - area of down flow liquid flux; $\Delta \ll R_c$ - thickness of liquid boundary layer, transferring the heat.

As the cell radius corresponds to the thickness of the layer (solution $x_1(R)$ is selected on this principle), expression for the power (18) can be brought to the value, which is proportional $(x_1(R))^3$.

For analyses of conditions of appearance of convective cell we will study the dependency of solution $x_1(R)$ on the R number. This solution has maximal meaning $x_1(R) = \sqrt{R/3}$ at $R_{\min} = 27 \cdot 4^{-1} \pi^4$ and with growth R is decreasing. Lets note that minimal meaning of Rayleigh number corresponds to minimal Rayleigh number of the main mode [13].

As it follows from solutions (17) and (18), with the increase of Rayleigh number from R_{\min} to infinity, the radius of elementary convective cell is increasing, and heat power is decreasing $\propto (x_1(R))^3$. Thus maximal power of the cell is reached under its minimal radius. Value of minimal radius can be determined by substitution of the obtained values $x_1(R_{\min})$ and R_{\min} into expression (17):

$$R_c = \sigma_{1,i} 2^{\frac{1}{2}} \pi^{-1} \approx 0.45 \sigma_{1,i}. \quad (19)$$

For the first zero of Bessel function $\sigma_{1,1} \approx 3.83$ cell radius is equal to $R_c \approx 1.72$, which if calculated on diameter, quantitatively corresponds to experimental data, presented in Table 1.

Thus for main disturbances mode ($n=1$), maximal power of the cell is reached under minimal radius value. Radius value of cylindrical convective cell can receive discrete values, determined by zeroes of Bessel function of the first type of the first order ($J_1(\sigma_{1,i})=0$).

Substantiation of the cell size and forming of polygonal structures. As it follows from the described experiments (see Fig.1), with the increase of temperature of the vessel bottom, number of cylindrical convective cells of minimal diameter is increasing from one-two till filling of the whole surface of the vessel.

On our opinion, phenomenon of initiation of one cell and further appearance of the same second is stipulated by the fact that, they transfer more heat in the time unit between the liquid borders, than in case of elementary increase of cell diameter to the value, determined by second zero of Bessel function $\sigma_{1,2}$. In the second case, as it is shown in [22, 26, 27], concentric convective shafts rotating towards can be created. However for creation of such structure, provision of special boundary conditions is needed, moreover they are unstable to discretization on hexagonal convective cells of smaller diameter [15].

Advantage of appearance of two similar cells is confirmed by the fact that power of convective liquid flux (18) is proportional to the radius either as to the perimeter of the cell. Consequently, forming of two similar cylindrical cells is energetically more profitable, than of one cell, but with larger radius. Energetic advantage is confirmed by correspondent inequality: $2\sigma_{1,1} = 7.664 > \sigma_{1,2} = 7.016$.

Based on the presented above statement, principle of pavement (coating) of the liquid surface with polygonal structures [29] can be formulated. As the increase of temperature of vessel bottom results in growth of a number of elementary cylindrical cells, there should be a moment when they start contacting each other and in the result of dense packing will start creating polygons, which cover (without gaps and coverings) the liquid surface. At this, the polygons structure with minimal radiuses of convective cells, and correspondingly with large total cells perimeter, provides maximal transfer of heat. In ideal case such polygons are hexagons. Further increase of temperature of the vessel bottom, as experiments show, will destroy the existing order and liquid layer is transferred into the stage of random boiling.

CONCLUSIONS

The paper is directed on make up for this deficiency. Paper demonstrates that with the increase of temperature of the vessel bottom with horizontal oil layer 1 mm, appearance of cylindrical convective cells in the quantity from one - two till full filling of the oil volume is observed. At this, the difference of temperatures between the oil borders remains on the level 10 – 13 °C/mm.

Cells appearing during the heating of the vessel bottom are characterized by distinct mutual position. On the upper surface of the oil they create similar circle with diameter about 3.2 mm. For free boundary conditions solutions were obtained which describe cylindrical convective cell. For such cell space distribution of the perturbed velocity and temperature was determined, and also its diameter was calculated, the value of which corresponds to experimental data. Based on the results of experiment and also based on the properties of the obtained solutions, cylindrical convective cell can be considered as elementary, from all large number of which convective structures are formed.

Energy principle of appearance of convective structures in the layer of viscous, incompressible liquid heated from

below was formed. Energy substantiation of the principle of pavement (coating) of the liquid surface with cylindrical cells was presented.

REFERENCES

1. Benard H. Les tourbillons cellulaires dans une nappe liquide // *Revue generale des Sciences pures et appliquees*. - 1900. - Vol.11. - P.1261-1271 and P.1309-1328.
2. <http://www.gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k17075r/f1265.image>
3. Strutt J. W. (Lord Rayleigh). On convection currents in a horizontal layer of fluid when the higher temperature is on the under side // *Phil. Mag.* - 1916. - Vol. 32. - P. 529-546.
4. Thomson J. On a changing tessellated structure in certain liquids // *Proc. Phil. Soc. Glasgow*. - 1882. - Vol. 13. - P. 464-468.
5. <http://www.ivanov-portal.ru/astron/30.htm>
6. Shishkin N.S. The formation of cellular structures in the liquid or gas layers // *UFN*. - 1947. - Vol. 31. - Issue 4. - P. 462-490.
7. <http://www.lifeglobe.net/blogs/details?id=860>
8. <http://www.p-i-f.dreamwidth.org/351593.html>
9. Ray R. J., Krantz W.B., Caine T.N. and Gunn R.D. A model for sorted patterned-ground regularity // *Journal of Glaciology*. - 1983. - Vol. 29. - No. 102. - P. 317-337.
10. Rychkova E.V., Tychkov S.A. Numerical model of thermal convection in the upper mantle of the Earth under continental lithosphere // *Computational technologies*. - 1997. - Vol. 2. - No. 5. - P. 66 - 81.
11. <http://www.en.wikipedia.org/wiki/Supergranulation>
12. Pikelner S.B. The dynamics of the solar atmosphere // *UFN*. - 1966. - Vol. 88. - Issue. 3. - P. 505-523.
13. <http://www.opensky.library.ucar.edu/collections/SOARS-000-000-000-268>
14. Rieutord M., Rincon F. The Sun's supergranulation // *Living Rev. Solar Phys.* - 2010. - Vol. 7. - P. 5 - 84.
15. Gershuni G.Z., Zhuxovickij E.M. Convective stability of incompressible fluid. - M.: Science, 1972. - 393 p.
16. Chandrasekhar S. Hydrodynamic and hydromagnetic stability. - Oxford: University Press, 1970. - 657 p.
17. Getling A.V. Formation of spatial structures of Rayleigh-Benard convection // *UFN*. - 1991. - Vol. 161. - Issue. 9. - P. 1-80.
18. Bozbey L.S. Elementary convective cell in a layer of an incompressible viscous fluid // *Col. of abstracts of conference of young scientists and specialists of IMEP, IMEP of NAS of Ukraine, Kharkov, 2013*. - P. 29.
19. Bozbey L.S., Kostikov A.O., Tkachenko V.I. Physical properties of elementary convective cells // *Materials of s-t conference "Physics and technology problems of energy and way of their solution" (FTP EPR-2014), V.N. Karazin KNU, Kharkov, 2014*. - P.6.
20. Neklyudov I.M., Borts B.V., Tkachenko V.I. Description of the Langmuir circulations with ordered set of convective cubical cells // *Applied hydromechanics*. - 2012. - Vol. 14(86) - No.2 - P. 29-40.
21. Van Dyke M. Atlas of liquid and gases flow. - M.: Mir, 1986. - 184 p.
22. Koschmieder E.L. Bénard Cells and Taylor Vortices. - Cambridge: University Press, 1993. - 350 p.
23. Eidelman E.D. The influence of the thickness of the liquid layer on the ratio of the size of the cell convection // *Technical physics*. - 1998. - Vol. 68. - Issue 11. - P. 7-11.
24. Eckert K., Bestehorn M., Thess A. Square cells in surface-tension-driven Benard convection: experiment and theory // *J. Fluid Mech.* - 1998. - Vol. 356. - P. 155-197.
25. Royal Society Mathematical Tables. Vol. 7. Bessel functions. - Cambridge: University Press, 1960. - 140 p.
26. Zierep J. Uber rotationssymmetrische Zellularkonvektionsstromungen // *ZAMM*. - 1958. - Vol. 38. - P. 329-333.
27. Zierep J. Eine rotationssymmetrische Zellularkonvektionsstromung // *Beitr. Phys. Atmos.* - 1958. - Vol. 30. - P. 215-222.
28. Corn G., Corn T. Reference on mathematics for scientist and engineers. - M.: Nauka, 1968. - 720 p.
29. Conway J. H., Lagarias J. C. Tiling with polyominoes and combinatorial group // *Journal of Combinatorial Theory*. - 1990. - Series A 53. - P.183-208.

PACS: 52.77.Dq, 81.15.Jj

INTRINSIC STRESSES IN COATINGS DEPOSITED AT PLASMA IMMERSION ION IMPLANTATION

A.I. Kalinichenko, S.A. Kozionov, S.S. Perepelkin, V.E. Strel'nitskij

NSC "Kharkiv Institute of Physics and Technology" NASU

Kharkiv, 61108, st. Akamemicheskaya 1, Ukraine

E-mail: aikalinichenko@kipt.kharkov.ua

Received October 14, 2014

The intrinsic stresses in the coatings deposited at plasma immersion ion implantation (PIII) in pulsed bias potential mode including case of differently charged ions are theoretically investigated. An expression for dependence of internal stress on ion species and its energy, as well as duration, and pulse repetition frequency is derived. The condition of applicability of the expressions for stress is discussed, that allows identifying the critical parameters of pulsed bias potential mode. The possibility of taking into account differently charged ions in calculation of internal stress by introducing the average charge of deposited ions is discussed. Calculation of stresses in TiN coatings during deposition of low-energy differently charged ions Ti^+ from filtered vacuum arc plasma is executed. The comparison of the calculated stresses with the experimental data is carried out. It is shown that the approximation of the average charge can lead to large errors at stress determination in the coating deposited from the ion beam. The important role of deposition temperature in the control of internal stress in deposited coating is noted.

KEY WORDS: plasma-ion coating deposition, ion charge, pulsed bias potential mode, intrinsic stress, non-local thermoelastic peak of ion, TiN coating

ВНУТРІШНІ НАПРУЖЕННЯ В ПОКРИТТЯХ, ЩО ОСАДЖУЮТЬСЯ ПРИ ПЛАЗМОВО-ІМЕРСІЙНІЙ ІОННІЙ ІМПЛАНТАЦІЇ

О.І. Калініченко, С.А. Козіонов, С.С. Перепелкін, В.Є. Стрельницький

Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України

Харків, 61108, вул. Академічна, 1

Теоретично досліджуються внутрішні напруження в покриттях, що осаджуються при плазмово-імерсійній іонній імплантації (plasma immersion ion implantation, PIII) у режимі імпульсного потенціалу, у тому числі при осадженні потоку різнозаряджених іонів. Отримано вираз для залежності внутрішніх напружень від сорту й енергії іонів, тривалості й частоти повторення імпульсів. Обговорюється умова застосовності виразу для внутрішніх напружень, що дозволяє визначити критичні параметри режиму імпульсного потенціалу. Досліджується можливість урахування різнозарядності іонів при розрахунку внутрішніх напружень шляхом введення середнього заряду іонів, що осаджуються. Наведено розрахунки напруг у покриттях TiN при осадженні низькоенергійних іонів Ti^+ з фільтрованої плазми вакуумної дуги з урахуванням різнозарядженості іонів, що осаджуються. Проводиться порівняння розрахункових напруг з експериментальними даними. Показується, що наближення середнього заряду може приводити до великих помилок при визначенні напруг у покритті, що осаджується з пучка іонів. Відзначається важлива роль температури осадження при контролі внутрішніх напружень в покритті, що осаджується.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: плазмово-іонне осадження покриттів, зарядність іона, режим імпульсного потенціалу, внутрішнє напруження, нелокальний термопружний пік іона, TiN покриття

ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ПОКРЫТИЯХ, ОСАЖДАЕМЫХ ПРИ ПЛАЗМЕННО-ИММЕРСИОННОЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

А.И. Калинин, С.А. Козионов, С.С. Перепелкин, В.Е. Стрельницкий

Национальный Научный Центр «Харьковский физико-технический институт»

61108, Харьков, Академическая, 1

Теоретически исследуются внутренние напряжения в покрытиях, осаждаемых при плазменно-иммерсионной ионной имплантации (plasma immersion ion implantation, PIII) в режиме импульсного потенциала, в том числе при осаджении потока разнозарядных ионов. Получено выражение для зависимости внутренних напряжений от сорта и энергии ионов, длительности и частоты повторения импульсов. Обсуждается условие применимости выражения для внутренних напряжений, позволяющее определить критические параметры режима импульсного потенциала. Исследуется возможность учета разнозарядности ионов при расчете внутренних напряжений путем введения среднего заряда осаждаемых ионов. Приведены расчеты напряжений в покрытиях TiN при осаджении низкоэнергетических ионов Ti^+ из фильтрованной плазмы вакуумной дуги с учетом разнозарядности ионов. Проводится сравнение расчетных напряжений с экспериментальными данными. Показано, что приближение среднего заряда может приводить к большим ошибкам при определении напряжений в покрытии, осаждаемом из пучка ионов. Отмечается важная роль температуры осаджения при контроле внутренних напряжений в осаждаемом покрытии.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: плазменно-ионное осаждение покрытий, зарядность иона, режим импульсного потенциала, внутреннее напряжение, нелокальный термоупругий пик иона, TiN покрытие

Внутренние напряжения σ , возникающие в покрытиях при осаджении из потока ионов, в значительной степени определяют эксплуатационные характеристики получаемых покрытий. В [1] была предложена простая

модель формирования σ , согласно которой внутренние напряжения возникают в результате двух разнонаправленных процессов: 1) подповерхностного внедрения ионов, приводящего к возникновению напряжений сжатия, и 2) убыли дефектов за счет их миграции в термических пиках ионов, что приводит к релаксации напряжений. В результате было получено выражение для внутренних напряжений как функции энергии иона E :

$$\sigma(E, u) \sim \frac{E_Y}{1 - \Pi} \cdot \frac{\sqrt{E}}{\xi + w_0(E, u)}, \quad (1)$$

где E_Y и Π – модуль Юнга и коэффициент Пуассона материала мишени, ξ - отношение потока осаждаемых атомов R к потоку ионов j . Число термоактивированных переходов, w_0 вызываемых ионом, вычислялось в рамках модели точечного теплового пика (ТПП):

$$w_0(E, u) \approx 0,016p(E/u)^{5/3}, \quad (2)$$

где u - энергия миграции дефекта, p – константа, которая, как правило, принимается равной единице.

Однако использование модели ТПП для описания релаксации механических напряжений противоречит факту нелокальности передачи энергии от иона веществу мишени и поэтому не вполне корректно. Вследствие этого качественное согласие с экспериментальными данными достигается при величинах $u = 3 - 11$ эВ, многократно превосходящих известные значения для процессов миграции дефектов. Таким образом, u служит в модели Дэвиса [1] подгоночным параметром, и возможность ее физической интерпретации затруднительна. Отметим и внутреннюю противоречивость модели, построенной исключительно для случая нулевой температуры среды, и, в то же время, предполагающей постоянство ее теплоемкости. Последнее условие находится в противоречии, как с теорией Дебая, так и с данными эксперимента. Вследствие этого модель Дэвиса принципиально не может объяснить экспериментально наблюдаемую зависимость возникающих напряжений от температуры осаждения.

В [2] была предложена модификация формулы (1):

$$\sigma(E, u) \sim \frac{E_Y}{1 - \Pi} \cdot \frac{\sqrt{E}}{\xi + w(E, u)}, \quad (3)$$

Совпадая по структуре с (1), модифицированная формула использует для расчета числа термоактивированных переходов $w(E, u, T_0)$, создаваемых первичным ионом, модель нелокального термоупругого пика (НТП), согласно которой:

$$w(E, u, T_0) = n_0 \nu \int_0^{\tau_c} V(t, E) \left(e^{-\frac{u}{k_B T(t, E, T_0)}} - e^{-\frac{u}{k_B T_0}} \right) e^{\nu \int_0^t \left(e^{-\frac{u}{k_B T(t, E, T_0)}} - e^{-\frac{u}{k_B T_0}} \right) dt} dt, \quad (4)$$

где k_B – постоянная Больцмана, n_0 – концентрация атомов мишени, ν - частота колебаний атома, T_0 – начальная температура мишени, T – температура в пике, $V(t, E)$ - объем НТП, порождаемого ионом, τ_c - время жизни НТП с радиусом R_{NTP} : $\tau_c \sim R_{NTP}^2 / (4\kappa)$ [3]. При численных расчетах τ_c выбирается на основе анализа поведения подынтегральной функции в зависимости от величин E и u . Выражение (4) получено в предположении, что число термоактивированных переходов, вызванных возникновением НТП, должно стремиться к нулю при стремлении температуры в пике к температуре подложки T_0 .

Модифицированная формула позволила объяснить ряд закономерностей, наблюдающихся при осаждении углеродных и VN покрытий, характеризующихся однозарядностью осаждаемых ионов, в режиме постоянного потенциала. Однако, внедрение новых прогрессивных технологий плазменно-ионного осаждения покрытий, в частности, использование режима импульсного потенциала, требует обобщения теории возникновения внутренних напряжений в покрытии. Кроме того, при осаждении ионов Ti, Al, Mo и др. из фильтрованной плазмы вакуумной дуги приходится иметь дело с потоком разнозарядных ионов, приобретающих различные кинетические энергии при падении на подложку, что также требует учета при выводе формулы для внутренних напряжений.

Целью работы является вывод формулы для расчета внутренних напряжений в покрытиях, осаждаемых из потока ионов в режимах постоянного и импульсного потенциала, учитывающей разнозарядность осаждаемых ионов, а также расчет напряжений в TiN покрытиях, осаждаемых из пучка ионов Ti^+ в обоих режимах и сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

При выводе формулы для внутренних напряжений, в основном, повторяется ход рассуждений, использованный в работе [1]. Мы предполагаем, что стационарные напряжения в покрытии при ионном осаждении возникают в результате двух процессов, взаимно уравновешивающих друг друга: имплантации ионов, приводящей к объемной деформации и напряжениям сжатия, и убыли дефектов за счет их миграции в

термических пиках ионов, что приводит к релаксации напряжений.

В режиме импульсного потенциала попеременно осаждаются ионы двух различных энергий $E_0 + ie(U + U_0)$ и $E_0 + ieU_0$. Здесь E_0 – начальная энергия иона, U – потенциал, подаваемый на подложку, U_0 – плавающий потенциал, e – заряд протона, i – зарядность иона. Если длительность и частота следования импульсов высокой энергии, соответственно, равны t_p и f , то длительность периода, когда мишень облучается ионами низкой энергии, составляет $f^{-1} - t_p$. Внутренние напряжения сжатия, которые устанавливаются в покрытии, в этом случае зависят от вида возникающего покрытия. Так, если длительности импульсов достаточно велики, чтобы рассматривать осаждаемый в течение каждого импульса материал как твердотельный слой макроскопической толщины, то внутреннее напряжение, возникающее в каждом слое, следует оценивать с помощью выражения (3), в котором E – это энергия ионов, формирующих рассматриваемый слой. В этом случае покрытие можно рассматривать как многослойный сэндвич, а равновесные напряжения в нем рассчитывать, исходя из напряжений и толщины каждого слоя [4]. Однако если эффективная толщина каждого слоя не превышает межатомного расстояния a , то бессмысленно говорить о формировании напряжения в каждом из таких «слоев», поскольку возникающие тепловые пики ионов имеют размеры, значительно превышающие толщину «слоя» [2] и, таким образом, вносят вклад в процессы релаксации в нескольких «слоях» одновременно. В этом случае можно считать, что покрытие формируется смесью ионов двух различных энергий (приближение смешанного пучка), причем доли ионов с энергиями $E_0 + ie(U + U_0)$ и $E_0 + ieU_0$ составляют ft_p и $1 - ft_p$, соответственно. Критерий реализации последнего случая имеет вид:

$$f \geq Ra^2, \quad (5)$$

где a – среднее межатомное расстояние в осаждаемом покрытии.

Принимая для оценок $R = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, $a = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, получаем из (5) условие $f \geq 20 \text{ Гц}$. Поскольку при осаждении покрытий в режиме импульсного потенциала использовались частоты $f = 1..20 \text{ кГц}$, то для описания возникающих в покрытии напряжений необходимо использовать приближение смешанного пучка.

Излагаемая модель, как и модель Дэвиса [1] опирается на гипотезу о линейной зависимости между объемной деформацией твердотельной пленки, бомбардируемой энергичными частицами, и плотностью дефектов, образующихся в результате рассеяния первичного иона на атомах мишени. В [5], исходя из линейной теории каскадных столкновений Зигмунда, показано, что скорость образования дефектов \dot{n}_i , в расчете на единицу площади, связана с плотностью потока налетающих ионов j и энергией ионов E соотношением $\dot{n}_i \sim jE^{1/2}$. Следует, однако, отметить, что указанная зависимость, вытекающая из модельных предположений, является лишь аналитической аппроксимацией, удовлетворительно описывающей процесс дефектообразования только при достаточно большой энергии налетающего иона $E \gg E_d$, где E_d – энергия дефектообразования. В настоящей работе мы используем зависимость для \dot{n}_i , даваемую прямым расчетом доли энергии иона, идущей на образование вакансий $\nu(E)$, создаваемых ионом с энергией E . Расчет функции $\zeta(E)$ проводился с помощью программы SRIM2000 в приближении “Detailed Calculation with full Damage Cascade” [10]. Будем полагать, что каждой вакансии соответствует междоузлие, образующее с ней пару Френкеля. В соответствии с определением функции $\nu(E)$, число точечных дефектов (пар Френкеля), образуемых первичным ионом, равно $E\nu(E)/E_d$. При расчетах принималось $E_d = 25 \text{ эВ}$. Следует также учесть вклад в объемную деформацию первичного иона, являющийся постоянной величиной для всех ионов с энергией $E > E_s$, при которых он проникает под поверхность твердого тела ($E_s \sim 10 \text{ эВ}$). В результате выражение для скорости образования дефектов можно представить в виде:

$$\dot{n}_i \sim j \left[\frac{E \nu(E)}{E_d} + \Upsilon \right], \quad (6)$$

где Υ – собственный вклад первичного иона в объемную деформацию за счет его имплантации, в единицах вклада пары Френкеля.

Если в потоке присутствуют ионы двух различных энергий, то (6) переписывается в виде:

$$\dot{n}_i \sim j \left[ft_p \zeta (ie(U + U_0) + E_0) + (1 - ft_p) \zeta (ieU_0 + E_0) \right], \quad (7)$$

где введено обозначение $\zeta(E) = (E\nu(E)/E_d + \Upsilon)$.

На рис. 1 приведены функции $AE^{1/2}$ и $\zeta(E)$ для случая бомбардировки ионами Ti^+ мишени TiN (нормировочная константа A выбрана так, чтобы функции совпадали на границе применимости модели НТП, то есть при $E = 3 \text{ кэВ}$).

Как видно из рисунка, предлагаемая зависимость $\zeta(E)$ числа дефектов, образуемых первичным ионом, от

энергии иона при энергиях $E > 1$ кэВ близка к корневой зависимости $\sim \sqrt{E}$, которая использовалась в работах [1,5]. Однако в области малых энергий отличие между кривой $\zeta(E)$ и аппроксимационной корневой зависимостью является существенным, что сказывается на виде кривой напряжений при низких энергиях.

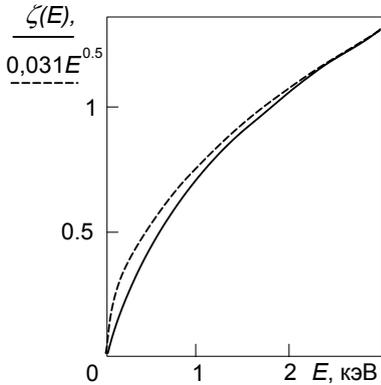


Рис 1. Функции $\zeta(E)$ (сплошная кривая) и $0,031\sqrt{E}$ (пунктирная кривая) для случая бомбардировки ионами Ti^+ мишени TiN .

равновесие между процессами возникновения дефектов при ионной имплантации и их убыли за счет миграции, в результате чего плотность имплантированных атомов не зависит от времени.

Скорость, в расчете на единицу площади, с которой имплантированные атомы внедряются в пленку, равна $R(n/n_0)$, где R – суммарная скорость, в расчете на единицу площади, с которой атомы присоединяются к растущей пленке. С другой стороны, результирующая скорость привнесения дефектов задается разностью между скоростью появления дефектов за счет имплантации и скоростью их убыли за счет термоактивированной миграции. Следовательно, условие стационарности (постоянства плотности дефектов) приводит к соотношению:

$$\dot{n}_i = R \frac{n}{n_0} + \dot{n}_R. \quad (10)$$

Подставив в (10) \dot{n}_i и \dot{n}_R и выразив в полученном уравнении долю имплантированных ионов в пленке n/n_0 , получаем:

$$\frac{n}{n_0} \sim \frac{ft_p \zeta (ie(U+U_0)+E_0) + (1-ft_p) \zeta (ieU_0+E_0)}{\xi + ft_p w (ie(U+U_0)+E_0) + (1-ft_p) w (ieU_0+E_0)}. \quad (11)$$

По предположению, объемная деформация ε пропорциональна доле имплантированных атомов в пленке n/n_0 . Для тонкого покрытия сжимающее напряжение, действующее в плоскости покрытия, связано с деформацией соотношением $\sigma = E_Y \varepsilon / (1-\Pi)$. В результате получаем окончательно:

$$\sigma(U) = A \frac{E_Y}{1-\Pi} \frac{ft_p \zeta (ie(U+U_0)+E_0) + (1-ft_p) \zeta (ieU_0+E_0)}{\xi + ft_p w (ie(U+U_0)+E_0) + (1-ft_p) w (ieU_0+E_0)}, \quad (12)$$

где A – нормировочная константа, зависящая, в общем случае, от материала покрытия и сорта осаждаемых ионов.

Если в потоке присутствуют ионы различной зарядности, то они также будут приобретать различные энергии в поле ускоряющего потенциала U и, следовательно, характеризуются различными дефектообразующими способностями и скоростями миграции дефектов. Рассуждения, аналогичные приведенным при выводе формулы (12), приводят к следующему выражению для напряжений в покрытии, осаждаемом в импульсном режиме из пучка разнозарядных ионов:

$$\sigma(U) = A \frac{E_Y}{1-\Pi} \frac{ft_p \sum_i \chi_i \zeta (ie(U+U_0)+E_0) + (1-ft_p) \sum_i \chi_i \zeta (ieU_0+E_0)}{\xi + ft_p \sum_i \chi_i w (ie[U+U_0]+E_0) + (1-ft_p) \sum_i \chi_i w (ieU_0+E_0)}. \quad (13)$$

Здесь χ_i - доля ионов с зарядом ie , причем $\sum_i \chi_i = 1$.

В режиме постоянного потенциала выражение для напряжений в случае пучка разнозарядных ионов

Релаксация напряжений определяется количеством термоактивированных переходов атомов в НТП иона, задаваемых выражением (4). Скорость релаксации атомов \dot{n}_R в расчете на единицу площади пропорциональна числу термоактивированных переходов атомов, доле атомов, которые находятся в метастабильных положениях n/n_0 , и потоку имплантированных ионов j :

$$\dot{n}_R = \frac{n}{n_0} j w (E, u, T_0), \quad (8)$$

где n – концентрация дефектов.

Если в осаждаемом ионном потоке присутствуют ионы двух различных энергий, то такие ионы создают различные НТП, вносящие различный вклад в продукцию термоактивированных переходов. С учетом этого, выражение для \dot{n}_R приобретает вид:

$$\dot{n}_R = \frac{n}{n_0} j \left[ft_p w (ie(U+U_0)+E_0, u, T_0) + (1-ft_p) w (ieU_0+E_0, u, T_0) \right]. \quad (9)$$

Напряжение в покрытии при плазменно-ионном осаждении может быть теперь вычислено, исходя из предположения, что имеется

получаем, положив $ft_p = 1$:

$$\sigma(U) = A \frac{E_Y}{1 - \Pi} \frac{\sum_i \chi_i \zeta (ie(U + U_0) + E_0)}{\xi + \sum_i \chi_i w (ie[U + U_0] + E_0, u, T_0)} \quad (14)$$

В случае потока однозарядных ионов следует положить $\chi_i = \delta_{i1}$, в результате чего (14) преобразуется в известное выражение (3).

Нетрудно обобщить формулу (13) на случай многоимпульсного режима осаждения, когда потенциал смещения представляет собой набор импульсов с амплитудой $U_1, U_2, \dots, U_k, \dots$ и длительностями $t_{p1}, t_{p2}, \dots, t_{pk}, \dots$, соответственно, повторяющихся с частотой f , причем $f \sum_k t_{pk} = 1$. Если выполняется «критерий смешанного пучка» (5), то выражение для внутренних напряжений в осаждаемом покрытии приобретает вид:

$$\sigma(U) = A \frac{E_Y}{1 - \Pi} \frac{f \sum_k t_{pk} \sum_i \chi_i \zeta (ie(U_k + U_0) + E_0)}{\xi + f \sum_k t_{pk} \sum_i \chi_i w (ie[U_k + U_0] + E_0)} \quad (15)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для расчета внутренних напряжений в TiN покрытии при имплантации ионов Ti^+ использовалась формула (13), в которой в случаях режимов импульсного и постоянного потенциалов принималось $ft_p = 0,12$ и $ft_p = 1$, соответственно. Согласно данным, представленным в [6], ионы Ti при осаждении их из фильтрованной плазмы вакуумной дуги имеют зарядность от 1 до 3, причем $\chi_1 = 0,27$; $\chi_2 = 0,67$; $\chi_3 = 0,06$. В этом случае имеем для среднего заряда иона Ti^+ : $\bar{q} = 1,79e$.

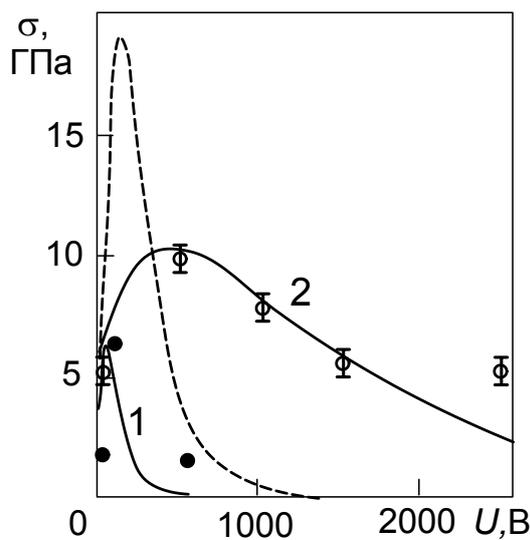


Рис 2. Расчетные зависимости внутренних напряжений от потенциала на подложке U в покрытии TiN, осаждаемом в режимах постоянного (кривая 1) и импульсного (кривая 2) потенциалов. Черные кружки - данные эксперимента [7] (режим постоянного потенциала, температура осаждения 573 К); светлые кружки - данные эксперимента [8] (режим импульсного потенциала, температура осаждения 473 К). Расчетные напряжения получены при температурах осаждения, соответствующих экспериментальным значениям. Пунктирная кривая - напряжения в покрытии, осаждаемом в режиме постоянного потенциала при температуре осаждения 473 К.

полученным в эксперименте по осаждению TiN покрытия в режиме постоянного потенциала [7]. Для сравнения приведена также кривая напряжений, соответствующая температуре осаждения $T(0 \text{ В}) = 473 \text{ К}$ (штриховая кривая). Как видно из рисунка, снижение температуры осаждения ведет к существенному росту напряжений.

Кривая 2 соответствует внутренним напряжениям в покрытии TiN, осаждаемом в режиме импульсного потенциала со следующими параметрами: $u = 0,59 \text{ эВ}$, $f = 24 \text{ кГц}$, $t_p = 5 \text{ мкс.}$, $U_0 = 20 \text{ В}$, $E_0 = 40 \text{ эВ}$,

При расчете внутренних напряжений в осаждаемом покрытии необходимо учитывать температуру осаждения T_0 , которая может существенно изменяться с изменением энергии осаждаемых ионов, поскольку поток ионов греет поверхность покрытия. Можно показать, что в приближении линейного уравнения теплопроводности с постоянным коэффициентом теплопроводности и в стационарном режиме температура осаждения T_0 связана с потенциалом U линейной зависимостью: $T_0(U) = \lambda [\bar{q}(U + U_0) + E_0] + T_{00}$, где $\bar{q} = e \sum_i i \chi_i$ - средний заряд ионов, T_{00} - температура необлучаемой подложки. Величина λ зависит от технических параметров установки по осаждению покрытия и, в рамках настоящего исследования, подбирается из условия равенства температуры осаждения ее экспериментальному значению при известной энергии осаждаемых ионов. В соответствии с данными, приведенными в [7] принималось $T(0 \text{ В}) = 573 \text{ К}$ и $T(540 \text{ В}) = 873 \text{ К}$, что дает оценку $\lambda = 0,3 \text{ К/эВ}$.

На рис. 2 приведена зависимость внутренних напряжений от потенциала на подложке U в покрытии TiN, осаждаемом в режиме постоянного потенциала (кривая 1). При расчетах использовались следующие значения параметров: $u = 0,59 \text{ эВ}$, $U_0 = 20 \text{ В}$, $E_0 = 40 \text{ эВ}$, $\lambda = 0,3 \text{ К/эВ}$ $T(0 \text{ В}) = 573 \text{ К}$. Как видно из рисунка, максимум напряжений $\sigma_m = 6,6 \text{ ГПа}$ достигается при потенциале $U = 50 \text{ В}$. Черные кружки соответствуют значениям,

$T(0 \text{ В}) = 473 \text{ К}$. Максимум напряжений $\sigma_m = 10,2 \text{ ГПа}$ достигается при потенциале на подложке $U = 430 \text{ В}$. Светлыми кружками отмечены значения напряжений, полученные в эксперименте по осаждению TiN покрытия в режиме импульсного потенциала [8]. Близкие результаты получены и в [9]. Теоретические кривые нормированы на максимальное значение напряжений полученных в эксперименте [8].

Как видно из рис. 2, в режиме импульсного потенциала имеет место значительное смещение максимума кривой напряжений в область больших энергий, по сравнению с режимом постоянного потенциала, что согласуется с экспериментальными данными. Кроме того, расчеты показали, что в случае импульсного потенциала снижение температуры осаждения также ведет к существенному росту напряжений в покрытии. В то же время осаждение в режиме импульсного потенциала приводит к значительно меньшим напряжениям, нежели осаждение в режиме постоянного потенциала при той же температуре. Таким образом, режим импульсного потенциала позволяет получать покрытия с малыми напряжениями при относительно невысоких температурах осаждения, что позволяет осаждавать покрытия на материалы с низкой температурой отпуска. Последнее обстоятельство существенно расширяет номенклатуру материалов, используемых в качестве подложек. Кроме того, низкотемпературный режим осаждения в целом ряде случаев обеспечивает получение покрытия необходимого качества.

В целом, можно констатировать, что имеет место качественное согласие теоретических кривых с данными экспериментов. Наблюдающееся расхождение может объясняться неточным выбором при расчетах величин среднего заряда и начальной энергии, по сравнению с реальными величинами.

В ряде работ анализ возникающих напряжений проводился на основе среднего заряда \bar{q} осаждаемых ионов [7]. В связи с этим представляет интерес сравнить результаты расчетов, основанных на точном учете разнозарядности осаждаемых ионов, с расчетами на основе среднего заряда \bar{q} . Выражения для внутренних напряжений, возникающих в режиме импульсного (13) и постоянного (14) потенциалов, в приближении среднего заряда приобретают, соответственно, вид:

$$\sigma(U) = A \frac{E_Y}{1 - \Pi} \frac{f_t p \zeta(\bar{q}(U + U_0) + E_0) + (1 - f_t p) \zeta(\bar{q}U_0 + E_0)}{\xi + f_t p w(\bar{q}[U + U_0] + E_0) + (1 - f_t p) w(\bar{q}U_0 + E_0)} \quad (16)$$

и

$$\bar{\sigma}(U) = A \frac{E_Y}{1 - \Pi} \frac{\zeta(\bar{q}(U + U_0) + E_0)}{\xi + w(\bar{q}[U + U_0] + E_0, u, T_0)}, \quad (17)$$

где величина среднего заряда \bar{q} вычисляется по формуле:

$$\bar{q} = e \sum_i \chi_i. \quad (18)$$

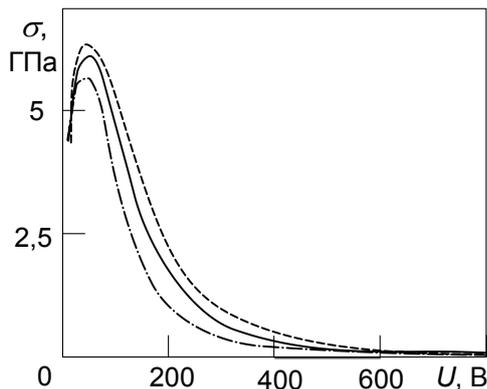


Рис. 3. Внутренние напряжения в покрытии TiN, рассчитанные с учетом реального распределения осаждаемых ионов Ti^+ по зарядам (сплошная кривая) и в приближении среднего заряда (штриховая кривая). Штрих-пунктирная кривая – внутренние напряжения в модельном случае с большой дисперсией распределения ионов по зарядам: $\chi_1 = 0,605$; $\chi_2 = 0$; $\chi_3 = 0,395$. Расчет проведен для режима постоянного потенциала.

возрастает до ~65 % при увеличении энергии до 200 эВ.

Таким образом, расчет внутренних напряжений в приближении среднего заряда может приводить к

На рис. 3 представлены результаты расчетов внутренних напряжений в осаждаемом покрытии TiN с учетом разнозарядности падающих ионов Ti^+ (сплошная кривая) и в приближении среднего заряда $q = 1,79e$ (штриховая кривая). Расчет проведен для режима постоянного потенциала. При расчетах принималось $T(0 \text{ В}) = 573 \text{ К}$ и $\lambda = 0,3 \text{ К/эВ}$.

Как видно из рисунка, максимальные значения напряжений, реализующиеся вблизи потенциала $U \sim 50 \text{ В}$, отличаются незначительно (погрешность составляет ~4 %), однако при увеличении энергии ионов до 200 эВ погрешность быстро возрастает до величины ~30 %.

Еще больше возрастает различие в величинах напряжений в случае большой дисперсии в распределении ионов по зарядам. Так на рис. 3 представлены результаты расчетов внутренних напряжений в осаждаемом покрытии TiN в модельной ситуации, характеризующейся следующим распределением ионов по зарядам: $\chi_1 = 0,605$; $\chi_2 = 0$; $\chi_3 = 0,395$ (штрих-пунктирная кривая). Легко убедиться, что выбранное распределение характеризуется тем же средним зарядом. В то же время расхождение в максимуме напряжений с величинами, рассчитанными в приближении среднего заряда, составляет более 10 % и

большим ошибкам, по сравнению с расчетом, учитывающим распределение осаждаемых ионов по зарядам, причем ошибка возрастает для случаев распределений по зарядам с большой дисперсией.

ВЫВОДЫ

1. В рамках модели нелокального термоупругого пика получено выражение для внутренних напряжений в покрытии, осаждаемом в плазменной среде при одновременной бомбардировке потоком ионов, справедливое в режимах как постоянного, так и импульсного потенциала и учитывающее возможную разнозарядность ионов.

2. Показано, что снижение температуры осаждения ведет к существенному росту внутренних напряжений в осаждаемом покрытии в режимах как постоянного, так и импульсного потенциалов.

3. Сравнение результатов расчетов внутренних напряжений в TiN покрытии, осаждаемом из пучка ионов Ti, с экспериментальными данными показало их качественное согласие. Осаждение в режиме импульсного потенциала приводит к значительно меньшим напряжениям, нежели осаждение в режиме постоянного потенциала при той же температуре. Режим импульсного потенциала позволяет получать покрытия с малыми напряжениями при относительно невысоких температурах осаждения, что позволяет осаждавать покрытия на материалы с низкой температурой отпуска. Последнее обстоятельство существенно расширяет номенклатуру материалов, используемых в качестве подложек. Кроме того, низкотемпературный режим осаждения в целом ряде случаев обеспечивает получение покрытия необходимого качества.

4. Расчет внутренних напряжений в приближении среднего заряда может приводить к большим ошибкам по сравнению с расчетом, учитывающим распределение осаждаемых ионов по зарядам, причем ошибка тем больше, чем больше дисперсия распределения ионов по зарядам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davis C.A. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment // *Thin Solid Films*. – 1993. – Vol.226. – P. 30-34.
2. Kalinichenko A.I., Perepelkin S.S., Strel'nickij V.E. Formirovanie naprjazhenij szhatija v tonkih plenkah pri ionnom obluchenii // *Voprosy atomnoj nauki i tehniki. Serija: «Fizika radiacionnyh povrezhdenij i radiacionnoe materialovedenie»*. – 2007. – No.6. - S. 116-119.
3. Kalinichenko A.I., Perepelkin S.S., Strel'nickij V.E. Thermodynamic conditions of ta-C formation at implantation of noble-gas ions in carbon // *Diamond and Related Materials*. – 2006. – Vol.15. – No. 2-3. - P. 365-370.
4. Kalinichenko A.I., Vasylijev V.V., Strel'nickij V.E. Characteristics of DLC Coating Prepared by Pulse Biasing: Analysis in Model of Thermoelastic Peak of Ion // *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*. – 2012. - Vol.1. - No 4. - 04PITSE07(3pp).
5. Windischmann H.. An intrinsic stress scaling law for polycrystalline thin films prepared by ion beam sputtering // *J. Applied Physics*. - 1987. – Vol. 62(5). - P. 1800-1807.
6. Aksenov I.I., Andreev A.A., Belous V.A. i dr. *Vakuumnaja duga: istochniki plazmy, osazhdenija pokrytij, poverhnostnoe modifizirovanie*. - Kyiv: Naukova dumka, 2012. – 727s.
7. Ljungerantz H., Hultman L., Sundgren J.-E., Karlsson L. Ion induced stress generation in arc-evaporated TiN films // *J. Appl. Phys*. Vol.78(2). – 1995. – P. 832-837.
8. Akkaya S.S., Vasylijev V.V., Reshetnyak E.N., Kazmanl K., Solak N., Strel'nickij V.E., Ürgen M. Structure and properties of TiN coatings produced with PIII&D technique using high efficiency rectilinear filter cathodic arc plasma // *Surface & Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 236. – P. 332–340.
9. Mukherjee S., Prokert F., Richter E., Moeller W. Compressive stress, preferred orientation and film composition in Ti-based coatings developed by plasma immersion ion implantation-assisted deposition // *Surface & Coatings Technology*. – 2004.- Vol. 186. – P. 99– 103.
10. Ziegler J. F., Biersack J. P., Littmark U. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. - New York: Pergamon Press, 1996.

PACS: 25.40.Lw; 82.80.Ej

CROSS-SECTION OF 90.6 keV γ -RAY GENERATION FOR THE $^{48}\text{Ti}(p,\gamma)^{49}\text{V}$ REACTION OVER THE PROTON ENERGY RANGE 0.95-2.8 MeV

V.N. Bondarenko, A.V. Goncharov, V.I. Sukhostavets, S.N. Utenkov

National Scientific Center "Kharkov Institute of Physics and Technology"

1, Akademicheskaya st., Kharkov 61108, Ukraine

E-mail: goncharov@kipt.kharkov.ua

Received November 18, 2014

The differential cross-section of $^{48}\text{Ti}(p,\gamma)^{49}\text{V}$ reaction was measured with 90.6 keV γ -rays (the transition from the first excited state of ^{49}V to the ground state) and 90° detection angle. An isotope titanium target of 97.8% ^{48}Ti content and thickness $3.6 \cdot 10^{18}$ at.Ti/cm² was used. Such a thickness value provided averaging of the cross-section over several contiguous resonances, improving the accuracy of cross-section measurements. There is general agreement of maxima and minima in the measured excitation function with analogous reference data for the excitation function measurements in relative units. It was shown that for proton energies up to 2.8 MeV the main channel of the $^{48}\text{Ti}(p,\gamma)^{49}\text{V}$ reaction is 90.6 keV γ -ray emission, and this channel can offer the greatest sensitivity for titanium analysis by the PIGE technique.

KEY WORDS: protons, nuclear reactions, target ^{48}Ti , differential cross-section, PIGE.

ПЕРЕРІЗ ГЕНЕРАЦІЇ γ -КВАНТИВ З ЕНЕРГІЄЮ 90,6 кЕВ З РЕАКЦІЇ $^{48}\text{Ti}(p,\gamma)^{49}\text{V}$ В ОБЛАСТІ ЕНЕРГІЙ ПРОТОНІВ 0,95-2,8 МЕВ

В.М. Бондаренко, О.В. Гончаров, В.І. Сухостаєць, С.М. Утенков

Національний Науковий Центр "Харківський фізико-технічний інститут"

вул. Академічна 1, м. Харків 61108, Україна

Диференційний переріз реакції $^{48}\text{Ti}(p,\gamma)^{49}\text{V}$ був вимірний для γ -променів з енергією 90,6 кЕВ (перехід з першого збудженого стану ^{49}V в основний стан) при куті реєстрації 90° . У вимірюваннях використовувалась ізотопна титанова мішень (вміст ^{48}Ti 97,8%; товщина $3,6 \cdot 10^{18}$ ат.Ті/см²). Мішень такої товщини забезпечувала осереднення перерізу по кільком суміжним резонансам реакції, що підвищувало точність вимірювання перерізу. Положення максимумів та мінімумів у вимірній функції збудження у цілому узгоджуються з наявними в літературі даними вимірювань функції збудження у відносних одиницях. Показано, що в області енергій протонів до 2,8 Мев випромінювання з енергією 90,6 кЕВ є основним каналом реакції $^{48}\text{Ti}(p,\gamma)^{49}\text{V}$, що повинно забезпечувати максимальну чутливість для аналізу титану по методиці PIGE.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: протони, ядерні реакції, мішень ^{48}Ti , диференціальний поперечний переріз.

СЕЧЕНИЕ ГЕНЕРАЦИИ γ -КВАНТОВ С ЭНЕРГИЕЙ 90,6 кЭВ ИЗ РЕАКЦИИ $^{48}\text{Ti}(p,\gamma)^{49}\text{V}$ В ОБЛАСТИ ЭНЕРГИЙ ПРОТОНОВ 0,95-2,8 МЭВ

В.Н. Бондаренко, А.В. Гончаров, В.И. Сухостаец, С.Н. Утенков

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»

ул. Академическая 1, г. Харьков 61108, Украина

Дифференциальное сечение реакции $^{48}\text{Ti}(p,\gamma)^{49}\text{V}$ измерено для γ -излучения с энергией 90,6 кЭВ (переход из первого возбужденного состояния ^{49}V в основное состояние) при угле регистрации 90° . В измерениях использовалась изотопная титановая мишень (содержание ^{48}Ti 97,8%; толщина $3,6 \cdot 10^{18}$ ат.Ті/см²). Мишень такой толщины обеспечивала усреднение сечения по нескольким смежным резонансам реакции, что повышало точность измерения сечения. Положения максимумов и минимумов в измеренной функции возбуждения в целом согласуются с имеющимися в литературе данными измерений функции возбуждения в относительных единицах. Показано, что в области энергий протонов до 2,8 МэВ излучение γ -квантов с энергией 90,6 кЭВ является основным каналом реакции $^{48}\text{Ti}(p,\gamma)^{49}\text{V}$, что должно обеспечивать максимальную чувствительность для анализа титана по методике PIGE.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: протоны, ядерные реакции, мишень ^{48}Ti , дифференциальное сечение.

Протонные пучки широко применяются для элементного анализа материалов [1-2]. В основном используются две методики. Одна из них основана на регистрации характеристического рентгеновского излучения (ХРИ), возникающего при ионизации протонами внутренних оболочек атомов анализируемых элементов (методика PIXE: proton induced X-ray emission). Другая основана на регистрации γ -излучения из ядерных реакций, инициируемых протонами на ядрах атомов анализируемых элементов (методика PIGE: proton induced γ -ray emission). Несмотря на то, что при элементном анализе выходы γ -излучения существенно меньше, чем выходы ХРИ, методика PIGE имеет преимущество в исследовании распределений анализируемых примесей по глубине образцов. В этом случае используются известные резонансы ядерных реакций. Кроме того, из-за большей проникающей способности γ -лучей методика PIGE обладает большей глубиной анализа, что особенно важно при анализе металлических сплавов, поскольку элементный состав на малой глубине, т.е. в приповерхностном слое образца, может заметно отличаться от состава в объеме образца.

В последние годы в результате совершенствования характеристик детекторов из сверхчистого германия (HPGe-детектора) появилась возможность одновременного измерения энергетических спектров ХРИ и

низкоэнергетического γ -излучения с высокой эффективностью регистрации и тем самым расширились возможности анализа на пучках ускоренных ионов.

Параллельно происходит и развитие методик анализа на пучках. Так группа исследователей из Лиссабона развила вариант методики PIGE без использования стандартов [3]. Вариант основан на использовании известных энергетических зависимостей дифференциальных сечений PIGE для γ -квантов определенной энергии. Для вычисления выхода PIGE от анализируемого толстого образца производится интегрирование этих функций возбуждения с учетом торможения протонов в веществе образца. Такой подход облегчает деятельность по планированию эксперимента по анализу и выбору для него оптимальных условий.

Это направление требует создания банка данных по соответствующим энергетическим зависимостям сечений PIGE для анализа по различным элементам и поддерживается и координируется МАГАТЭ [4].

Для анализа титана в исследуемых образцах наиболее перспективным является использование реакции $^{48}\text{Ti}(p,\gamma)^{49}\text{V}$. Q реакции составляет +6,76 МэВ.

Измерение функции возбуждения этой реакции с целью определения структуры уровней ядра ^{49}V проводилось многими авторами [5-11]. Наиболее детальным было исследование, выполненное Дином и Камероном [11]. По их данным в диапазоне энергий протонов 1,0-2,5 МэВ наблюдается около 150 резонансов этой реакции. К сожалению данные этих работ нельзя использовать в PIGE-анализе, поскольку в большинстве их измерялись интегральные выходы γ -излучения в относительных единицах, а в работе Кеннета и др. [10] измерялось не дифференциальное сечение реакции для конкретного угла регистрации и конкретной γ -линии, а полное сечение.

Среди множества γ -линий в спектре излучения из реакции $^{48}\text{Ti}(p,\gamma)^{49}\text{V}$ одной из самых интенсивных является линия 90,6 кэВ, соответствующая M1-переходу из первого возбужденного состояния ^{49}V в основное состояние. По данным Демортье [12] выход по этой линии составляет около 40 % от общего выхода PIGE на титане при энергии протонов 1,5 МэВ. Такая высокая относительная интенсивность объясняется тем, что переходы из большого количества высоковозбужденных состояний ^{49}V в основное состояние, так или иначе, совершаются через первое возбужденное состояние.

Целью настоящей работы было измерение дифференциального сечения генерации PIGE с энергией 90,6 кэВ из реакции $^{48}\text{Ti}(p,\gamma)^{49}\text{V}$ в области энергий протонов 0,95 – 2,8 МэВ для угла регистрации $\theta=90$ градусов.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Измерения проводились на протонном пучке ускорителя ЭСУ-5 ННЦ ХФТИ [13]. Сколламированный пучок диаметром 2 мм падал на мишень. Средний ток пучка во время измерений составлял 0,2 мкА.

Геометрия измерений представлена на рис. 1. Регистрируемое γ -излучение из ядерной реакции на материале мишени попадало в детектор через бериллиевое окно толщиной 100 мкм в стенке камеры. Поскольку в такой геометрии данное излучение не проходит через материал подложки, то при обработке результатов измерений следует учитывать поглощение излучения только в материале мишени. Для используемой нами мишени (см. ниже) влияние этого поглощения на излучение с энергией 90 кэВ было пренебрежимо мало.

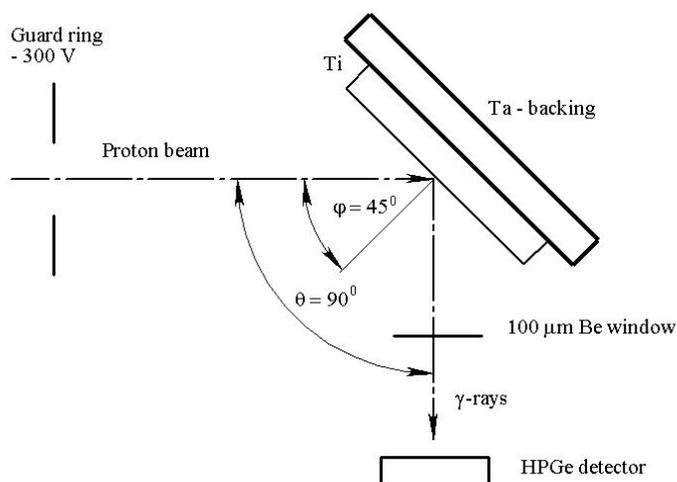


Рис.1. Схема проведения измерений.

Узел мишени был электрически соединен с камерой мишени, которая, в свою очередь, через интегратор тока [14] была соединена с землей. На охранное кольцо, расположенное перед узлом мишени, подавался отрицательный потенциал 300 В для подавления вторичных электронов, выбитых из мишени протонами пучка.

Энергетическая калибровка ускорителя проводилась с использованием известных резонансов 991,9 и 1683,6 кэВ реакции $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$.

В измерениях использовалась изотопная мишень из титана, осажденная на подложку из тантала (толщина подложки 0,3 мм). Относительное содержание изотопа ^{48}Ti в веществе мишени составляло $f=0,978$.

Содержание остальных изотопов титана составило соответственно: ^{46}Ti (0,002), ^{47}Ti (0,01), ^{49}Ti (0,007), ^{50}Ti (0,003). Толщина мишени ($3,6 \cdot 10^{18}$ ат. Ti/cm²) была измерена с помощью резерфордского обратного рассеяния на пучке ионов гелия с энергией 1,6 МэВ. При этом были использованы данные работы [15] по тормозной способности ионов гелия в титане. Сброс энергии протонов в такой мишени и в такой геометрии составлял около 60 кэВ при энергии протонов 1 МэВ и около 30 кэВ при энергии 2,8 МэВ. Оценки среднего расстояния

между резонансами реакции в зависимости от энергии протонов можно получить, исходя из детальной функции возбуждения, приведенной в работе [11]. В соответствии с этими данными среднее количество резонансов в пределах сброса энергии протонов составило около трех при энергии 1 МэВ и около пяти – при энергии 2,8 МэВ. Таким образом, используемая величина толщины мишени позволяла проводить усреднение измеряемого сечения по нескольким смежным резонансам реакции $^{48}\text{Ti}(p,\gamma)^{49}\text{V}$, что повышало точность абсолютных измерений сечения.

Регистрация γ -излучения проводилась с помощью HPGe-детектора со следующими характеристиками: энергетическое разрешение по линии γ -квантов с энергией 59,6 кэВ составляет 350 эВ; толщина входного бериллиевого окна – 100 мкм; площадь и толщина чувствительной области, соответственно, 20 мм² и 6 мм. Последнее значение обеспечивало эффективную регистрацию γ -квантов с энергией до 200 кэВ, т.е. в нашей рабочей области измерений, но позволяло существенно снизить уровень загрузки детектора в высокоэнергетической области спектра. Во время измерений детектор был расположен на расстоянии 20 мм от мишени.

Для определения энергетической зависимости эффективности $\epsilon(E_\gamma)$ детектора в используемой геометрии применялись источники ОСГИ ^{133}Ba , ^{152}Eu , ^{241}Am . Полученное значение эффективности для энергии 90,6 кэВ составило 0,000246.

В разных точках функции возбуждения γ -спектры измерялись при разных экспозициях в диапазоне 50 – 300 мкК в зависимости от интенсивности излучения по линии 90,6 кэВ.

Типичный спектр представлен на рис. 2. В спектре наблюдаются линии 62,3, 90,6 и 152,9 кэВ, соответствующие переходам между нижними уровнями ядра ^{49}V , а также линии, характеризующие взаимодействие пучка с танталовой подложкой (линии ХРИ и γ -линия, обусловленная реакцией на ^{181}Ta).

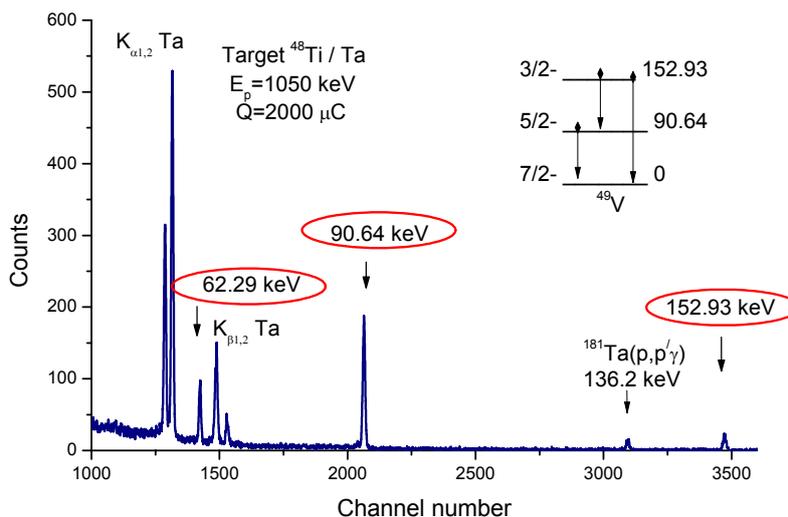


Рис. 2. Участок γ -спектра, измеренного при энергии протонов 1050 кэВ, и схема нижних уровней ^{49}V [16]. В низкоэнергетической части данного участка наблюдаются ряд К-линий ХРИ, обусловленного взаимодействием пучка с материалом танталовой подложки мишени.

Интенсивность линии 136,2 кэВ существенно возросла при энергиях протонов свыше 2 МэВ, в результате чего приходилось снижать величину тока пучка.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Усредненное по толщине t (ат.Тi/см²) дифференциальное сечение $d\sigma_\gamma(E_p, \theta)/d\Omega$ (см²/ср) генерации γ -квантов с энергией E_γ из реакции (p,γ) в лабораторной системе координат для угла регистрации θ определялось из общего выражения

$$N_\gamma(E_p, \theta) = kN_p \frac{d\sigma_\gamma(E_p, \theta)}{d\Omega} \Omega_{eff} \frac{ft}{\cos \varphi}, \quad (1)$$

где N_γ – количество зарегистрированных γ -квантов с энергией E_γ (площадь соответствующего пика над фоном в γ -спектре); N_p – количество протонов, упавших на мишень во время набора спектра; k – отношение живого времени к времени экспозиции; $\Omega_{eff} = \Omega_{eff}(E_\gamma)$ – эффективный телесный угол системы детектирования; f – относительное содержание изотопа, реакция на котором исследуется. Остальные обозначения были описаны выше.

Как обычно, величина N_p определялась из соотношения $N_p = Q/e$, где Q – интегральный электрический заряд, собранный на мишени во время экспозиции под протонным пучком, e – элементарный электрический заряд, а эффективный телесный угол определялся из соотношения $\varepsilon(E_\gamma) = \Omega_{eff} / 4\pi$.

Погрешность величины k в выражении (1) оценивалась из измерений при разных загрузках спектрометра и не превышает 3%. Погрешности измерения остальных параметров составили: 1% (интегральный заряд Q); 7% (эффективность $\varepsilon(E_\gamma)$ регистрации спектрометра); 2% (определение $\cos\theta$); 5% (толщина мишени). Последняя величина определялась в основном погрешностью данных по тормозной способности ионов He, использовавшихся в RBS методике определения толщины [15]. Статистическая погрешность определения площади N_γ пика в γ -спектре изменялась от 5% в максимумах измеренной функции возбуждения до 15% в минимумах. В результате средняя погрешность измерения сечений PIGE составила 15%.

Что касается возможного вклада реакции $^{49}\text{Ti}(p,\eta)^{49}\text{V}$ на изотопе ^{49}Ti , содержание которого в нашей мишени составляет 0,7%, в общий измеряемый выход по линии 90,6 кэВ, то при энергии 2,8 МэВ его относительная величина находится на уровне $<10^{-3}$. Эта оценка сделана на основе данных работ [10,17] по полным сечениям данных реакций.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены измеренная нами функция возбуждения, а также менее детальная функция возбуждения, измеренная в работе [10] для полного сечения реакции $^{48}\text{Ti}(p,\gamma)^{49}\text{V}$. Мы не приводим здесь данные других авторов, полученные в относительных единицах. С ними можно ознакомиться в оригинальных работах [5-11].

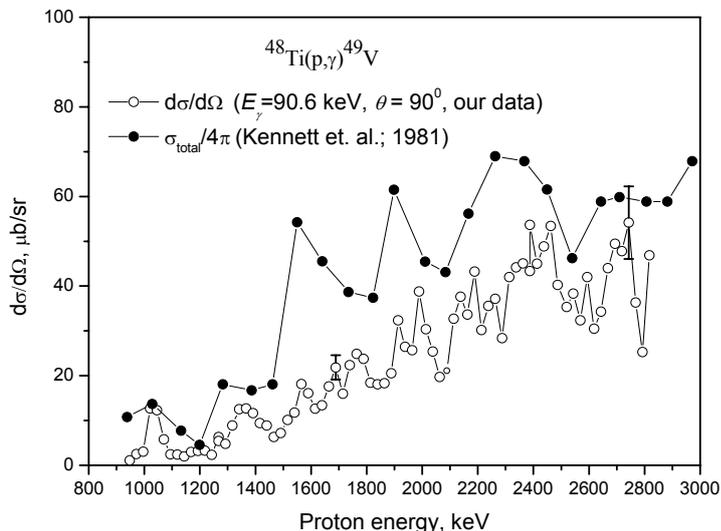


Рис. 3. Функция возбуждения реакции $^{48}\text{Ti}(p,\gamma)^{49}\text{V}$

измеренной в работе [11].

Из сопоставления наших данных с данными работы [10] по измерению полного сечения реакции $^{48}\text{Ti}(p,\gamma)^{49}\text{V}$ следует, что выход реакции по линии 90,6 кэВ составляет от 30 до 80% общего выхода в зависимости от энергии протонов. Это согласуется и с данными Демортье [12].

Отметим, что для анализа титана с помощью методики PIGE могут быть использованы также дифференциальные сечения генерации γ -квантов с энергией 889 кэВ из реакции $^{46}\text{Ti}(p,p'\gamma)^{46}\text{Ti}$ и γ -квантов с энергией 983 кэВ из реакции $^{48}\text{Ti}(p,p'\gamma)^{48}\text{Ti}$, измеренные в работе [18] для угла регистрации $\theta=56^\circ$. В обоих случаях эти γ -кванты соответствуют E2-переходам из первого возбужденного состояния в основное состояние. Однако величины этих сечений существенно меньше сечения генерации γ -квантов с энергией 90,6 кэВ из реакции $^{48}\text{Ti}(p,\gamma)^{49}\text{V}$, измеренного в настоящей работе. Так, например, при энергии протонов 1,75 МэВ это различие достигает порядка.

ВЫВОДЫ

Измеренная энергетическая зависимость абсолютного сечения генерации γ -квантов с энергией 90,6 кэВ в реакции $^{48}\text{Ti}(p,\gamma)^{49}\text{V}$ согласуется с данными других авторов [10-12].

Выход излучения по данному каналу реакции составляет основную долю всего выхода реакции.

Для PIGE анализа примесей титана данная функция возбуждения может быть использована в области энергий протонов до 1,5 МэВ, поскольку при более высоких энергиях будет сказываться дополнительный выход по линии 90,6 кэВ, обусловленный реакцией $^{49}\text{Ti}(p,\eta)^{49}\text{V}$.

В измеренной функции возбуждения, несмотря на слияние большинства узких резонансов, обусловленное конечной толщиной использовавшейся нами мишени, проявляются ряд наблюдавшихся ранее резонансов [9,11]: дублет резонансов 1007+1013 кэВ, а также резонансы 1362 кэВ, 1564 кэВ, 1923 кэВ, 2199 кэВ.

Функция возбуждения, измеренная в относительных единицах в работе [11] на тонкой мишени до энергии протонов 2,5 МэВ была не сплошной, а содержала несколько пропущенных участков энергии. Обнаруженные в настоящей работе резонансы с энергиями ~ 1770 кэВ и ~ 2000 кэВ как раз и соответствуют таким участкам, а резонанс ~ 2740 кэВ находится в области за пределами функции возбуждения,

Авторы выражают признательность В.М. Мищенко и Е.А. Скакуну за полезные замечания, а также персоналу ускорителя ЭСУ-5 за содействие в проведении измерений.

Данная работа была выполнена при частичной поддержке МАГАТЭ (проект CRP No. 16698).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johansson S., Campbell J., Malmqvist K. (Eds.). Particle-induced X-Ray Spectrometry (PIXE). - New York: Wiley/Interscience, 1995.
2. Tesmer J.R., Nastasi M. (Eds.) Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis. MRS-Materials research Society. - Pittsburgh, PA, 1995.
3. Fonseca M., Jesus A.P., Luis H., Mateus R., Cruz J., Gasques L., Galavitz D., Ribeiro J.P. PIGE analysis of magnesium and beryllium // Nucl. Instrum. and Methods. - 2010. - Vol.B268. - P.1806-1808.
4. Ion Beam Analysis Nuclear Data Library.-<https://www-nds.iaea.org/exfor/ibandl.htm>.
5. Dubois J. Virtual levels in the Vanadium isotopes from bombardment of the Titanium isotope // Nucl.Phys. - 1961. - Vol.23.- P.537-559.
6. Klapdor H.V. Analogzustande in ^{49}V aus der reaction $^{48}\text{Ti}(p,\gamma)^{49}\text{V}$ (II) // Nucl.Phys. - 1969. - Vol.A134. - P.419-432.
7. Legg J.C. Megli D.G., Abraham D.R., Ellsworth L.D., Hechtl S. Gamma Decay of Analog Resonances in the $^{48}\text{Ti}(p,\gamma)^{49}\text{V}$ Reaction // Phys.Rev. - 1969.-Vol.186. - P.1138-1143.
8. Maripuu S. Analogue resonances in ^{49}V and ^{51}V // Nucl.Phys. - 1970. - Vol.A153. - P.183-192.
9. Kiuru A. Study of excited states in ^{49}V with the $^{48}\text{Ti}(p,\gamma)^{49}\text{V}$ Reaction // Z.Phys. - 1972. - Vol.251. - P.93-104.
10. Kennett S.R., Mitchell L.W., Andersen M.R., Sargood D.G. Cross-section measurements and thermonuclear reaction rates for $^{46}\text{Ti}(p,\gamma)^{47}\text{V}$, $^{47}\text{Ti}(p,\gamma)^{48}\text{V}$ and $^{48}\text{Ti}(p,\gamma)^{49}\text{V}$ // Nucl.Phys.-1981.-Vol.A368.-P.337-351.
11. Din G.U. and Cameron J.A. Reaction $^{48}\text{Ti}(p,\gamma)^{49}\text{V}$ from 1.75 to 2.5 MeV // Phys.Rev. - 1992. - Vol.C45. - P.2147-2160.
12. Demortier G. Prompt gamma-ray yields from proton bombardment of transition elements (Ti to Zn) // J. Radioanalit. Chemistry. - 1978. - Vol.45. - P.459-496.
13. Antuf'ev Ju.P., Beljaev V.H., Vergunov A.D., Ivashhenko V.A., Inopin E.V., Levchenko Ju.Z., Mishhenko V.M., Pistrjak V.M., Popov A.I., Storizhko V.E., Cygikalo A.A., Chekanov S.Ja. Kompleks elektrostatičeskikh uskoritelej dlja modelirovanija i diagnostiki radiacionnyh povrezhdenij // Voprosy atomnoj nauki i tehniki. Serija: Obshhaja i yadernaya fizika.-Har'kov: NNC HFTI. - 1983. - Vyp.3(24). - S.9-12.
14. Mishhenko V.M., Popov A.I., Storizhko V.E. Universal'nyj integrator toka. - Har'kov: Izdatel'stvo HFTI, 1971.-preprint HFTI-71-7. - 5s.
15. Ziegler J.F., Biersack J.B., Littmark U. The stopping and range of ions in solids. - New York: Pergamon Press, 1985. - 321 p.
16. Burrows T.W. Nuclear Data Sheets for A=49 // Nuclear Data Sheets. - 2008. - Vol.109. - No.8. - P.1879-2032.
17. Kennett S.R., Andersen M.R., Switkowski Z.E., Sargood D.G. Cross-section measurements and thermonuclear reaction rates for $^{49}\text{Ti}(p,\gamma)^{50}\text{V}$ and $^{49}\text{Ti}(p,n\gamma)^{49}\text{V}$ // Nucl. Phys. - 1980. - Vol.A344. - P.351-360.
18. Krivososov G.A., Nemashkalo B.A., Storizhko V.E., Kljucharev A.P., Ehichev O.I., Chirt V.K. Neuprugoe rasseyanie protonov yadrami srednego atomnogo vesa pri nizkih energiayah // Yadernaya fizika. - 1976. - T.24. - Vyp.3. - S.461-470.

PACS: 25.75.-q

OF THE POSSIBILITY OF SEPARATION OF ELEMENTS IN MULTICOMPONENT MIXTURE UNDER HEATING

V.B. Yuferov, V.V. Katrechko, S.V. Shariy, E.V. Mufel, V.O. Ilichova, A.S. Svichkar, K.I. Zhivankov, T.I. Tkachova, S.N. Khizhnyak

NSC "Kharkiv Institute of Physics and Technology" NASU

Kharkiv, 61108, st. Akamemicheskaya 1, Ukraine

E-mail: v.yuferov@kipt.kharkov.ua

Received October 12, 2014

Considered the elemental and isotopic composition of fission products in spent nuclear fuel. Analyzed thermal characteristics (melting point, evaporation temperature, the binding energy, the value of the vapor pressure) of the elements of spent nuclear fuel, and consider the possibility of removing impurities at the stage of thermal heating. Proposed simulation environment for the separation of spent nuclear fuel.

KEY WORDS: spent nuclear fuel, the binding energy, dimer, fision product, actinoids, mass separation.

ПРО МОЖЛИВІСТЬ РОЗДІЛЕННЯ ЕЛЕМЕНТІВ БАГАТОКОМПОНЕНТНОЇ СУМІШІ ПРИ НАГРІВІ

В.Б. Юферов, В.В. Катречко, С.В. Шарій, Є.В. Муфель, В.О. Ілічова, О.С. Свічкарь, К.І. Живанков, Т.І. Ткачова, С.М. Хіжняк

Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України

Харків, 61108, вул. Академічна, 1

Розглянутий ізотопний склад продуктів ділення у відпрацьованому ядерному паливі. Проведений аналіз теплофізичних характеристик (температури плавлення, випаровування, енергії зв'язку, величини пружності парів) елементів відпрацьованого ядерного палива, розглянута можливість видалення сумішей на стадії термічного нагріву. Для моделювання процесу розділення відпрацьованого ядерного палива запропоновані імітаційні середовища.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: відпрацьоване ядерне паливо, енергія зв'язку, димер, продукти ділення, актиноїди, мас-сепарація

О ВОЗМОЖНОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ ПРИ НАГРЕВЕ

В.Б. Юферов, В.В. Катречко, С.В. Шарій, Е.В. Муфель, В.О. Ильичева, А.С. Свичкарь, К.И. Живанков, Т.И. Ткачева, С.Н. Хижняк

ННЦ "Харьковский физико-технический институт" НАН Украины

Харьков, 60108, ул. Академическая, 1

Рассмотрен элементный и изотопный состав продуктов деления в отработанном ядерном топливе. Проведен анализ теплофизических характеристик (температура плавления, температура испарения, энергия связи, величина упругости паров) элементов отработанного ядерного топлива, и рассмотрена возможность удаления примесей на стадии термического нагрева. Для моделирования процесса разделения отработанного ядерного топлива предложены имитационные среды.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: отработанное ядерное топливо, энергия связи, димер, продукты деления, актиноиды, масс-сепарация

Переработка ОЯТ является одной из составляющих стратегии замкнутого ядерного топливного цикла (ЗЯТЦ) в Украине, которая будет способствовать повышению ее энергетической и экономической независимости. В настоящее время переработка отработанного ядерного топлива (ОЯТ) проводится при использовании радиохимических методов, в частности с помощью пьюрек-процесса, который применяется во Франции, Англии, Японии, РФ. Однако, при этом образуется большое количество радиоактивных растворов, требующих дополнительной обработки перед захоронением [1]. Существующие газофторидные технологии создают значительно меньшее количество отходов, но они пока не отработаны. Развивается магнитоплазменная (МП) переработка ОЯТ, включающая МП разделение во вращающейся плазме на ядерное топливо (ЯТ) и продукты деления (ПД). Магнитоплазменная переработка осуществляется только физическими методами, не требующими химических реагентов, что в значительной степени снижает увеличение объемов радиоактивных отходов, несущих 90% радиоактивности. При отделении от ЯТ - ПД, актиноиды могут быть использованы вторично, а ПД подлежат захоронению.

Целью настоящей работы является исследование физических принципов разделения многокомпонентной смеси (ОЯТ) при её нагреве. Наиболее перспективной технологией для разделения ОЯТ на ПД и ЯТ, с нашей точки зрения, является магнитоплазменный метод разделения. Для реализации МП переработки ОЯТ были предложены последовательные стадии, которые включают нагрев до определенных температур, ионизацию (разделение, использующее различие в упругости паров, энергиях связи атомов в молекулах и потенциалов ионизации различных элементов) и собственно МП разделение на ЯТ и ПД во вращающейся в ЕхН полях плазме. Исследования по МП разделению ОЯТ проводятся в ННЦ ХФТИ [2-5]. В настоящее время исследуются физические принципы МП разделения, при умеренных геометрических параметрах сепарационной установки.

Для этого определена возможность имитировать ОЯТ элементами различных масс с подбором физико-химических свойств элементов при различных параметрах разделительного устройства. В сепарационной установке проведены эксперименты по разделению инертных газов, имитирующих различие масс в ЯТ и ПД в пропорции 3:2:1 (Xe,Kr,Ar). При МП разделении групп элементов необходимо наличие следующих условий: столкновительный режим плазмы в области плазменного источника и области транспортировки плазмы при бесстолкновительном режиме в области разделения элементов по массам. Для уменьшения опасности возникновения самопроизвольной цепной реакции (СЦР) в реальных условиях предложены параметры плазменного источника (ПИ). Удельные энергозатраты магнитоплазменного разделения групп элементов оказываются умеренными. Поэтому МП переработка ОЯТ может стать весьма перспективной для Украины с достаточно плотно заселенной территорией и ограниченными водными и энергетическими ресурсами.

Многокомпонентный состав ОЯТ. Элементный состав ТВЭЛОВ при выгрузке из реактора простирается от 1 до ~100, а количество изотопов достигает ~2000. На рис.1 представлены наиболее распространенные элементы, составляющие ПД, в диапазоне порядковых номеров от 30 до 72 (по вертикальной оси) и атомными массами от 70 до 178 по горизонтальной оси, соответственно.

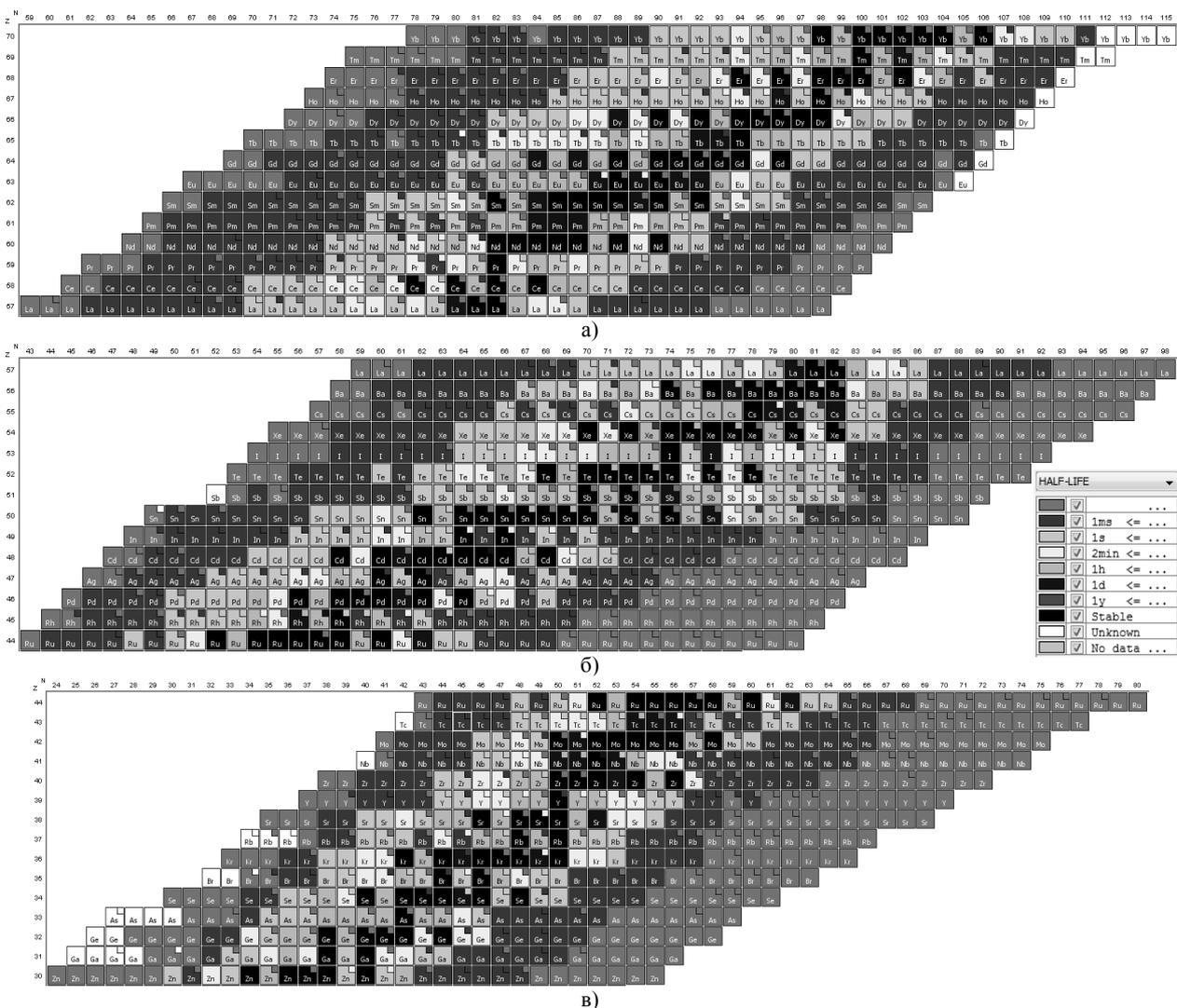


Рис. 1. Элементы и их изотопы с порядковыми номерами
 а) 57 до 70, б) 44-57, в) 30-44 (По вертикальной оси - число протонов, по горизонтальной – число нейтронов)

Из рис.1 видно, что у лантаноидов (рис.1а) имеется больше стабильных изотопов (темные квадраты), а более легкие элементы ПД (рис.1б,в) – имеют меньшее количество стабильных изотопов. В процессе 1-3х годичной выдержки ТВЭЛОВ в водных бассейнах за счет короткоживущих изотопов (β^+ , β^- переходов и захвате ядром внутренних орбитальных электронов) их общее количество сокращается, и радиоактивность 1 кг ОЯТ в приреакторных бассейнах приближается к~1 тыс. Ки в сравнении с 25-170 тыс. Ки при извлечении ОЯТ из реактора [1].

В таблице 1 представлены основные радионуклиды, определяющие величину излучения [6] в ОЯТ.

Таблица 1

Радионуклиды, определяющие активность и токсичность ОЯТ.

Временной интервал, год	Определяющие радионуклиды
До 100	Fe-55, Co-58, Ni-59, Sr-90, Ru-106, Sb-125, Cs-134,137, Ce-144, Pm-147, Eu-154,155
100-1000	Sm-151, Co-60, Cs-137, Ni-59,63
1000-10000	Pu-239,240, Am-241
10^4 - 10^5	Np-237, Pu-239,240, Am-243, C-14, Ni-59, Zr-93, Nb-94
$>10^5$	I-129, Tc-99, Pu-239

На рис.2 представлен количественный состав ПД с массами от ~ 70 до 170, актиноидов и их окислов с массами от ~ 235 до 280. К актиноидам добавлена величина кратная 16(атомная масса кислорода). Высота пиков урана и малых актиноидов, МА, представлена в произвольных единицах.

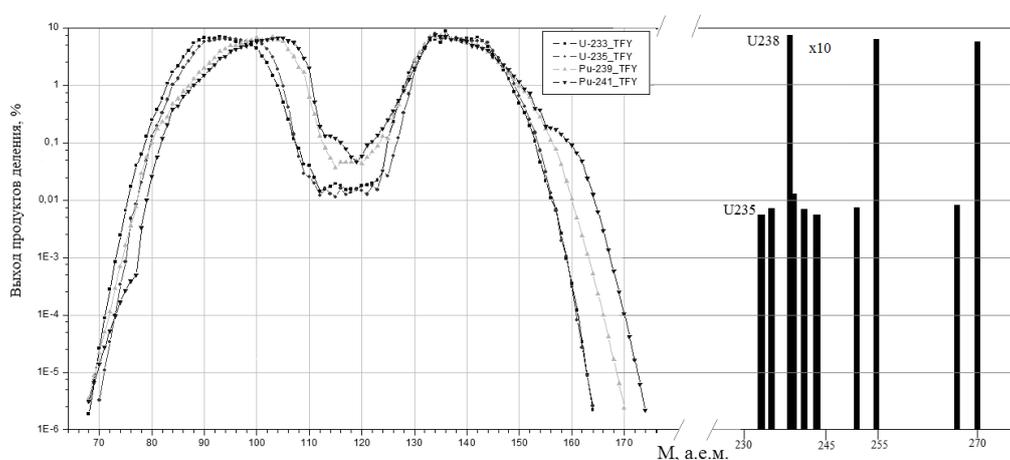


Рис.2. ЯТ и продукты деления ОЯТ как функция атомной массы[9]

Из таблицы 1 видно, что радионуклиды Fe,Co,Ni имеют высокую степень активности, однако, как следует из рисунка 2, они должны присутствовать в ОЯТ в малом количестве.

В [5,7] рассматривался процесс очистки ОЯТ от ПД путем нагрева и ионизации, что возможно при использовании топлива в виде металлического урана, однако, в большинстве энергетических реакторов Украины (Таблица 2), в основном, используются окислы урана, и изотопы урана в топливе, как правило, находятся в процентном соотношении: ^{238}U - 95...96,5%, а ^{235}U - 3,5...5%.

Таблица 2.

Тип реакторов и вид топлива [6]

Легководные ВВЭР	Тяжеловодные SGHWR	Газовые HTGR	РБМК	Быстрые
UO ₂	UO ₂	U, ThO ₂	U, UO ₂	U, UO ₂ ,PuO ₂

При облучении ЯТ нейтронами U-235 и Pu-239 делится, в основном, на два осколка и превращаются в такое же (по весу) количество ПД. Часть U-238, поглощая нейтроны, превращается в делящийся плутоний, вклад которого в энергетику реактора достигает ~30%. Появление Pu-239 сдвигает функцию распределения ПД в сторону больших масс, но на МП разделение ОЯТ это не должно повлиять, так как речь идет о разделении групп элементов, сильно различающихся по массам ($\Delta M \sim 70$ а.е.м.)

При выгорании 3-5% U-235 появляется 6-10% ПД (по количеству ядер). Дополнительно к примесям нужно отнести и ПД плутония и малые актиноиды (МА) - Np, Am, Cm, то есть в ОЯТ появляется около 12-15% примесей (по количеству ядер), которые относительно равномерно распределены по объему топлива. Известно, что в ТВЭЛы загружается, прессуется и спекается порошкообразная двуокись урана, имеющая гранцентрированную кубическую структуру с 8-ю ближайшими соседями урана, которая может существенно изменяться при радиационном воздействии, и, исходя из общего количества ПД и ЯТ, рядом с 8-ю молекулами ЯТ практически везде оказываются ПД.

В процессе распада ядер U-235 и Pu-239 появляются разлетающиеся осколки деления, имеющие разнонаправленные, одинаковые импульсы, с кинетической энергией легкого и тяжелого осколков деления (в среднем) ~ 98 и ~67 для U-235 и ~100 и ~72 МэВ для Pu-239 (рис.3). Остальная энергия (17%) от общей, составляющей ~214МэВ для U-235 и ~201 МэВ для Pu-239 на акт деления соответственно, распределяется

приблизительно равномерно между мгновенным излучением γ -квантов, нейтронами деления, β^+ излучением, γ -излучением ПД, γ -излучением при захвате нейтронов и энергией, уносимой нейтрино. Однако на величину радиационных повреждений мишени влияет в основном энергия осколков ПД, а остальная часть энергии будет иметь на несколько порядков меньшее воздействие, в основном за счёт больших длин пробега частиц. Сечение лобовых столкновений ионов ПД с ядрами мишени (в основном, урана), на 6-10 порядков меньше сечений ионизации, диссоциации и возбуждения, поэтому ионы ПД практически не меняют своего направления при торможении. Остановившийся осколок деления, ПД, продолжает излучать проходя изотопные и элементные превращения.

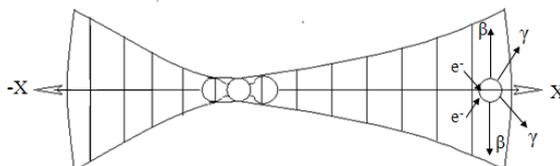
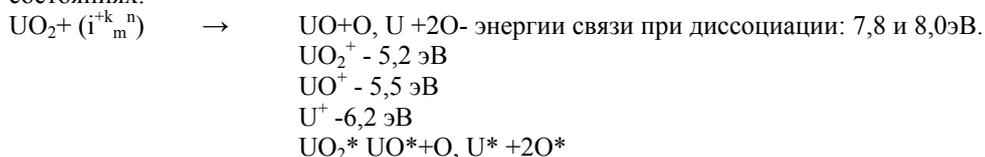


Рис.3. Схематический вид треков торможения ПД и последующее их излучение

Ионы ПД (ионизированные осколки деления) многозарядны, их ядра имеют избыток нейтронов, поэтому за времена $\sim 10^{-17}$ с ПД испускают нейтроны и гамма-кванты $\sim 10^{-14}$ с. Вначале заряд ионов ПД может достигать 10-20, и часть орбитальных электронов остается в треке торможения, (которое длится около 10^{-9} с) создавая условия для электропробоев и разрядов в треке. За это время осколки могут проходить в воздухе около 1см, а в плотных средах $\sim 10^{-3}$ см (что в 10^3 раз меньше диаметра ТВЭЛа). Заряд осколков определяется процессами в ядре (ряд бета-распадов) и электронной оболочке при торможении в мишени. Проходя через среду осколки теряют свою энергию на ионизацию, диссоциацию и возбуждение атомов среды, образуя до $5 \cdot 10^6$ ион-электронных пар (ei), при $E_{cp} \approx 34$ эВ/ei. Первичные электроны ионизации, образованные ПД, могут иметь энергию до $(4m/M)E$, где m – масса электрона, M – масса осколка деления, E – энергия осколка деления, т.е. около 10^3 эВ и, в свою очередь, проводят ионизацию мишени. В процессе торможения ПД в мишени молекул UO_2 , происходит диссоциация молекул на составляющие U, O, UO , O_2 в возбужденном и ионизированном состояниях.



Кинетическая энергия фрагментов молекул при их разлете может быть также вычислена из соотношения $(4m/M)E$. Энергия возбуждения для электронных уровней урана составляет $\sim 1-4$ эВ, колебательных и вращательных, соответственно $\sim 0,2$ эВ и $0,01$ эВ. Для равновесных условий суммарные энергии уровней приблизительно равны и составляют: $3/2kT$; $5/2 kT$; $7/2kT$.

В UO_2 матрице накапливаются радиационные повреждения: вакансии, междоузельные атомы, примеси, дислокации и т.д. В процессе охлаждения трека продукты диссоциации могут связываться с ПД, образуя новые соединения: ZrO , UJ , CeO , UO , CsH , UCe , PuO , $NpZr$ и др., рассеянные по топливу. Атомы газов, образующиеся в ОЯТ такие, как $H-1,2,3$, He , Kr , Xe , J , (при повышенной температуре ТВЭЛа), в основном, превращаются в пузырьки, создавая газовую пористость и увеличивая распухание. Эти соединения имеют разные энергии связи и потенциалы ионизации. В связи с длительным облучением при достаточно высокой температуре диффузионные процессы могут приводить к сегрегации примесей, как в виде окислов, соединений, так и элементов (молекул и атомов). Энергии связи различных димеров представлены в таблицах 3,4 [8].

В таблице 4 величины потенциалов взаимодействия отличающихся атомов (1 и 2), обозначенные *, были получены расчётным путём, используя известный прием молекулярной физики определения неизвестного потенциала взаимодействия молекул- ϕ_{12} по известным потенциалам ϕ_{11} и ϕ_{22} : $\phi_{12} = (\phi_{11} \phi_{22})^{0,5}$. Энергия связи димеров-атомов урана- U_2 : $\phi_{11} = 2,31$ эВ. Таким образом, энергия связи одного атома при 8-ближайших соседях урана в идеальной гранецентрированной решетке составит $\sum \phi_{11} \approx 18,5$ эВ. Вторые и третьи ближайшие соседи добавляют еще около 30% и полная энергия связи его в твердом теле составит около 30 эВ. В то же время выгорание топлива ($U+Pu$) составляет $\sim 4\%$. То есть около 800 МэВ на 100 ядер урана или 8 МэВ на каждый атом, что может обеспечить около $2,7 \cdot 10^5$ смещений на атом(сна) в ОЯТ. В конструктивных элементах современных реакторов эта величина находится на уровне 50 сна и в будущих реакторах на быстрых нейтронах предполагается на уровне 150 сна.

Как видно, соединения с кислородом имеют наиболее высокую энергию связи. Энергия связи соединений с водородом и некоторых димеров металлов ($W-W, Nb-Nb$) также имеют существенную величину, в то время как инертные газы создают димеры с энергией связи не более 0,45 эВ. Разноатомные димеры занимают по энергии промежуточное положение. В дальнейшем, за время выгорания ТВЭЛОВ димеры, диффундируя в матрице UO_2 , могут соединяться в кластеры больших размеров. Особенно это относится к благородным газам

(He, Kr, Xe), имеющим малые энергии связи с матрицей. Т.е. при нагреве и ионизации ОЯТ могут десорбироваться газы, элементы и соединения с большими упругостями пара, малыми потенциалами ионизации и меньшими, чем у окислов урана, энергиями диссоциации молекул. Реально процесс десорбции и испарения будет более сложным, и температуры будут не соответствовать упругостям паров для многих простых соединений, что видно из таблиц димеров.

Таблица 3

Энергии связи различных димеров

A-B	Cs ₂	Na ₂	Sn ₂	U ₂	Au ₂	Ta ₂	Mo ₂	Nb ₂	W ₂
eV	0,46	0,66	1,94	2,31	3,3	4,05	4,52	5,33	6,92
A-B	Y ₂	In ₂	Ga ₂	Zr ₂	Li ₂	Cd ₂	Ge ₂	Pt ₂	Xe ₂
eV	1,63	0,83	1,18	1,5	1,05	0,04	2,5	0,93	0,024

Таблица 4

Энергии связи различных соединений с водородом, кислородом и ураном

A-B	eV	A-B	eV	A-B	eV	A-B	eV	A-B	eV
Hg-H	0,41	S-H	3,67	F-O	2,28	O-O	5,18	U-Zr	1,87*
Hg-D	0,44	Br-H	3,77	Zn-O	2,6	Nd-O	7,3	U-J	1,9*
Hg-T	0,45	Cl-H	4,46	Na-O	2,8	Gd-O	7,42	U-Nb	3,58*
Mg-H	1,32	H-H	4,52	K-O	2,82	Nb-O	7,54	U-Mo	3,1*
Na-H	1,93	H-T	4,57	Mg-O	3,72	Np-O	7,59	U-Cs	1,03*
Nb-H	2,3	N-H	4,59	Ca-O	3,98	Pr-O	7,68	U-Cd	0,3*
Bi-H	2,94	D-D	4,6	Mg-O	4,03	U-O	7,84	U-Fe	1,45*
J-H	3,07	D-T	4,62	Be-O	4,07	Zr-O	7,96	U-Ni	2*
Pt-H	3,43	F-H	5,85	Fe-O	4,23	Ce-O	8,2	Zr-Nb	2,87*

На рис.4 схематически представлены элементы ЯТ и ОЯТ размером в $4 \times 5 \times 5$ элементарных ячеек UO_2 мишени-матрицы с примесями ПД, образованными в нем. Для упрощения модели все атомы и молекулы в ячейке имеют одинаковый размер. Белые и черные квадраты, соответственно молекулы UO_2 и ПД, а заштрихованные – малые актиноиды (МА). При равномерном распределении, в первом монослое из 20 молекул должны присутствовать приблизительно $\sim 2,5$ атома ПД, и $\sim 0,3$ атома МА (присутствует один), т.е. в 2-3 последующих слоях атомы МА не присутствуют. Одновременно с этим могли появиться 2 атома кислорода (перечеркнутые квадраты), ранее связанные с атомом разделившегося урана, однако, энергия разлета ПД намного превышает энергию молекулярной связи. Такие атомы кислорода молекул UO_2 приобретают энергию при распаде, тормозятся и диффундируют в матрице молекул UO_2 . Энергия, выделенная в области распада ядер приводит к диссоциации, ионизации и возбуждению ближайших соседних атомов в структуре мишени и создает здесь область радиационных повреждений. Замедленные атомы ПД, кислорода, МА, диффундируя, могут далее соединяться в димеры (химические реакции) и далее кластеризоваться. В связи с большей или меньшей энергией связи у соседних атомов, кислород может переходить к атомам или молекулам других элементов, т.е. и далее могут происходить химические реакции.

Распад ядер U-235 и Ри-239 происходит практически в каждом монослое. Однако продукты деления этого ядра оказываются на расстояниях в десятки тысяч атомных слоев от места возникновения, импульсно нагревая трек своего замедления на десятки тысяч градусов выше температуры ТВЭЛа. Благодаря этому величины процессов диффузии могут многократно возрастать (рис.4). Количество образованных ион-электронных пар (dE/dx) возрастает по мере уменьшения энергии осколка E, в связи с ростом сечений ионизации σ_i , диссоциации $\sigma_{дис}$ и возбуждения σ^* , суммарная величина будет равна: $\sigma_{\Sigma} = \sigma_i + \sigma^* + \sigma_{дис} \sim 1/E$.

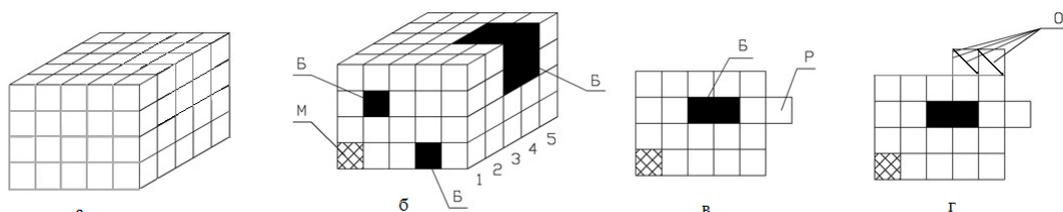


Рис.4. Элемент условной решетки ТВЭЛа до и после выгорания ЯТ и торможения осколков ПД.

а – элемент до облучения, б – после облучения, в – кластеризация примесей деления и увеличение объема – распухание, из-за появления двух ядер вместо одного, г – появление атомов кислорода после реакции деления и уходе осколков ПД и возможные химические реакции кислорода с некоторыми пришедшими осколками

Выведение примесей ПД из ОЯТ на стадии нагрева. На рис. 5 представлены температуры плавления и испарения чистых элементов [9], а также плавления их окислов. В связи с наличием у многих элементов нескольких соединений с кислородом (по числу атомов) и, соответственно, нескольких энергий связи и температур плавления, введены вертикальные прямые, соединяющие между собой эти окислы (количество атомов кислорода в них различно).

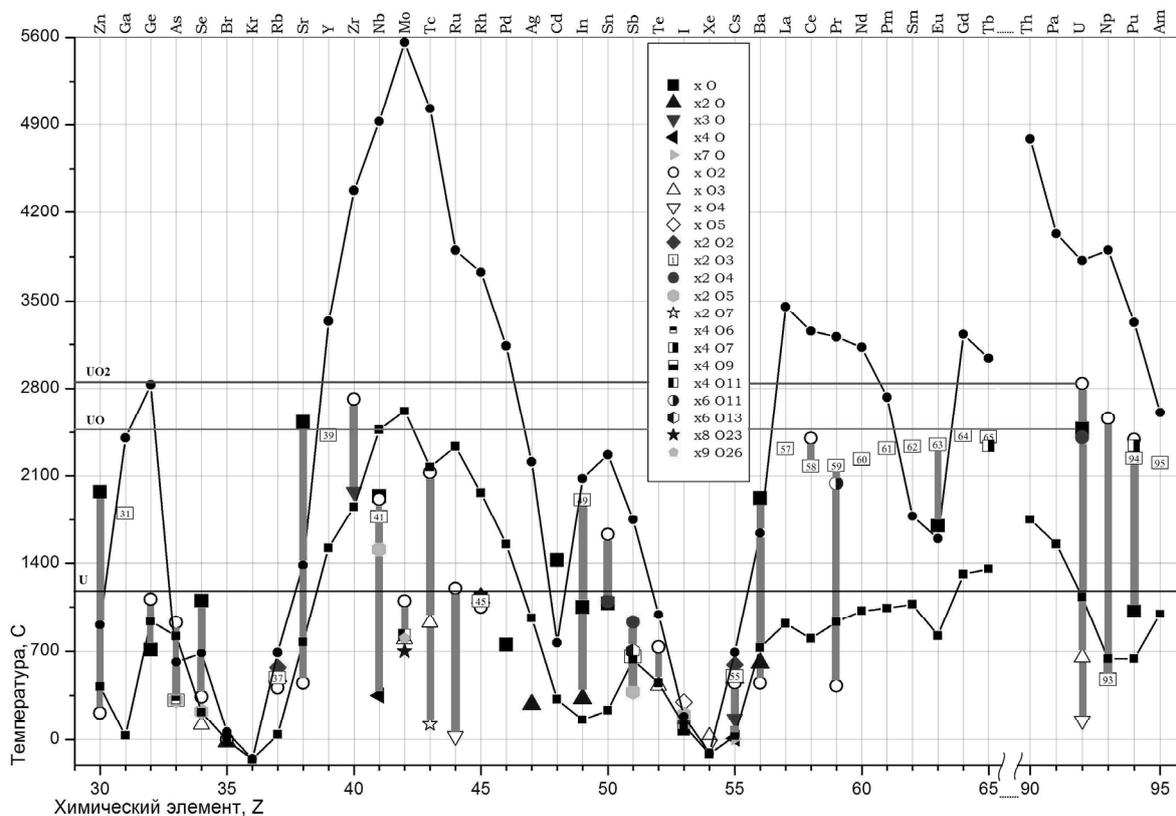


Рис. 5. Температуры плавления – ■ и испарения – ● чистых атомов, а также их окислов

Как видно, переход от металлов к оксидам несколько изменяет ситуацию при нагреве ОЯТ. Для первого пика, от Zn до As наблюдается уменьшение температур плавления. Для второго, от Rb до Sr это имеет место только для 3-х элементов, у Sr, Y, Zr температуры оказались выше. Для Nb, Mo, Tc, Ru – температуры стали существенно ниже. Для пика Cd-J, элементов Cd, In, Sn, температуры стали существенно выше. Существенным стало увеличение температуры у Ba и лантаноидов. Но, главное, появилась зависимость от валентности металла, т.е. количества присоединенных атомов кислорода. В отличие от единой точки плавления металла, окислы могут иметь разброс в температурах плавления ~1000С. Распад ядер урана в замкнутой системе ТВЭЛа (по числу частиц) способствует появлению свободного кислорода, который может связаться со Sr, Zr и лантаноидами: La, Ce (энергия связи-близка к связям урана), но этих последних ядер меньше, чем образовалось кислорода, а для урана это эквивалентно образованию $UO_{2,25}$; либо некоторого количества U_3O_7 , U_3O_8 , UO_3 .

Об усложнении ситуации может свидетельствовать и рис.6 [7], где представлены энергии диссоциации окислов. Сравнение рис.6 и рис.5 показывает отличие термического отделения части элементов с номерами 38-72 от актиноидов для металлического ЯТ. Температуры плавления металлов, окислов и их энергии связи имеют различные величины, что может свидетельствовать о различной их испаряемости при одинаковых температурах из их смесей. Существенно ниже энергии связи и у Fe, Ni, Co, поэтому этих окислов быть не должно и они будут диффундировать в виде атомов. В смеси вместе с металлическим U останутся металлы Zr, Mo, Nb, Tc, лантаноиды и малые актиноиды, которые составят плазму и рабочий материал для МП разделения ОЯТ для металлического ЯТ.

В [7] рассматривались энергии диссоциации различных окислов, где был сделан вывод, что небольшое количество окислов ПД имеют энергии диссоциации, близкие и превосходящие величины связи окислов урана. Это элементы, относящиеся к четырем заштрихованным участкам (рис.6): 1-ый- Ge, 2-ой -Zr, Mo, Nb, Tc и 3,4-ый - лантаноиды – La, Ce, Nd, Pr; Sm, Eu, Gd. Однако, в ПД количество элементов 1-ого и 4-ого участков находится на уровне ~ 3-10⁻³%, и их примеси в ЯТ могут не учитываться. По этой же причине можно не учитывать и жаростойкие W, Os и Th. Таким образом, из рис.5 видно, что отделение ПД 2-го и 3-го участков от ЯТ по этому принципу неэффективно, то есть они будут находиться в смеси вместе с окислами актиноидов, и для их отделения от ЯТ потребуется МП-разделение групп элементов во вращающейся плазме. Таким образом,

если для металлического топлива можно рассматривать результаты рис.5, то для окисного топлива важны результаты рис. 4, где оказываются важными значения упругости пара соединений с различным числом атомов, то есть имеется некоторое различие при выборе имитационной среды для окисного и металлического топлива.

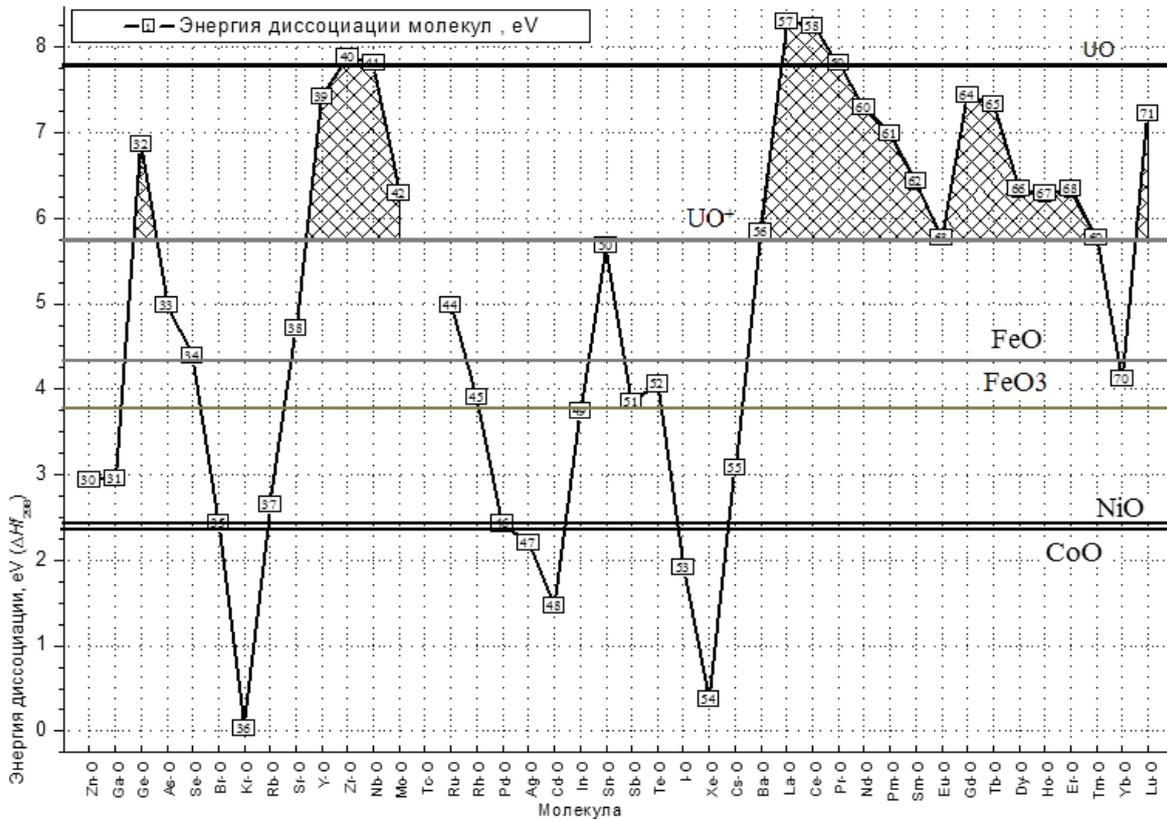


Рис. 6. Энергии диссоциации окислов некоторых металлов

Величины упругостей паров некоторых чистых металлов и их окислов представлены на рис.7. При давлении ~ 1 Тор [7] скорости испарения большинства элементов, составляют около $\sim 10^{-2}$ г/см²с, что при полной ионизации в плазменном источнике (ПИ) позволит получать потоки ионов около ~ 10 А/см², что важно для производительности метода МП разделения. Как видно, упругости паров чистых элементов и их окислов существенно различаются, например: Mo, W, U. Кроме того, упругости паров смесей в среде UO₂ могут существенно отличаться (и по времени нагрева), что потребует дополнительных исследований по скоростям испарения. Аналогичная ситуация получается для радионуклидов Fe, Ni, Co. Хотя известно, что наличие в продуктах испарения каждого окисла определяется его статистическим весом в смеси.

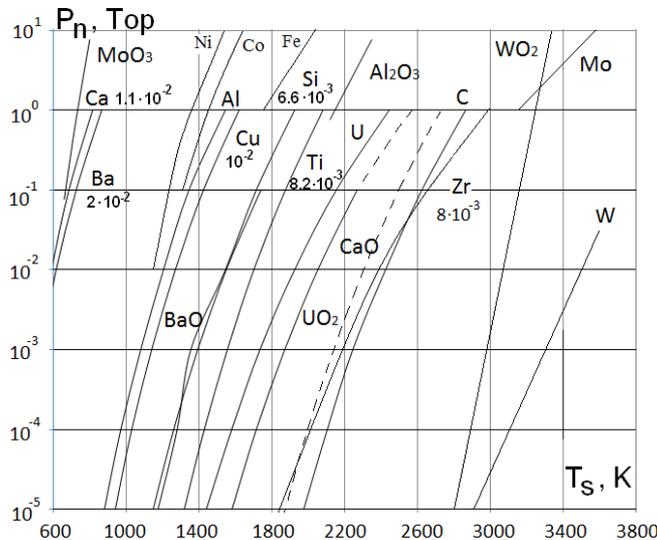


Рис.7. Давление паров некоторых металлов и окислов в зависимости от температуры

ВЫВОДЫ

Стадия термического нагрева позволяет вывести большое количество элементов из многокомпонентной смеси металлов и окислов. После нагрева в ОЯТ, кроме окислов ЯТ, остаётся ограниченное количество окислов ПД, в основном, Sr, Zr и лантаноидов, которые в дальнейшем, при ионизационной и МП-сепарации, составят молекулярную плазму ОЯТ. Для моделирования доочистки ЯТ от ПД во вращающейся в скрещенных ЕхН полях плазме, наиболее подходящей имитационной средой оказываются нерадиоактивные окислы элементов U-238, Sr, Zr, Nb, Ba, Ce, остающиеся в ОЯТ после стадий нагрева и ионизации. Однако, учитывая определенные трудности при работе с урансодержащими материалами для МП-разделения элементов по массам, возможно использовать, например, окислы бария (BaO) в качестве окислов ЯТ и окислы Sr, циркония (ZrO₂) в качестве окислов ПД, что существенно упрощает и удешевляет эксперимент, который целесообразно провести перед работой с окислами U-238.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nekljudov I.M. Obrashhenie s otrabotannym yadernym toplivom i radioaktivnymi othodami. Yadernaja energetika. – Kiev: «Naukova dumka», 2006. – 253s.
2. А.С. №714997 СССР. Sposob razdeleniya po massam smesej izotopov, elementov i soedinenij, nahodyashhihsya v plazmennom sostoyanii / V.V. Vlasov, I.I. Zaljubovskij, M.G. Krivonos, A.M. Rozhkov, M.V. Sosipatrov, K.N. Stepanov, V.I. Farenik (SSSR) - №2607845 // Zajavleno 19.04.78. Opublikovano. 15.10.1979.
3. Yegorov A.M., Yuferov V.B., Shariy S.V., Seroshtanov V.A., Druy O.S., Yegorenkov V.V., Ribas E.V., Khizhnyak S.N., Vinnikov D.V. Preliminary Study of the Demo Plasma Separator // Problems of Atomic Science and Technology. – 2009. – No.1(59). – P.122-124.
4. Yuferov V.B., Ilycheva V.O., Druy O.S., Shariy S.V. About some features of Magnetoplasma Processing of Spent Nuclear Fuel // Issues of the Nuclear Science and Technology. Series: Nuclear and Physical Studies. – 2012. – Vol.59. – No.4(80). – P.191-193.
5. Yuferov V.B., Shariy S.V., Mufel E.V., Ilichova V.O. Peculiarities of the magnetoplasma separation of the groups of heated and ionized elements // Issues of the Nuclear Science and Technology. Series: Nuclear and Physical Studies. – 2014. – Vol. 62. – No.3(91). – P.222-226.
6. Bekman I.N. Yadernaja industriya. Kurs lekciy. Moskovskij gosudarstvennyj universitet im. M.V. Lomonosova. Lekciya № 21. – 2005.
7. Yuferov V.B., Shariy S.V., Katrechko V.V., Mufel E.V., Svichkar A.S., Ilichova V.O., Khizhnyak S.N. Features of molecular plasma SNF after heating and ionization // Problems of Atomic Science and Technology. – 2014. – No.5(93). – P.63-68.
8. Smirnov B.M., Yacenko A.S. Svoystva dimerov. Obzory aktual'nyh problem // Uspehi fizicheskikh nauk. – 1996. – T.166. – No.3.
9. JEFF-3.1. Joint Evaluated Fission and Fusion File, Incident-neutron data, <http://www-nds.iaea.org/exfor/endlf00.htm>, 2 October 2006; A. Koning, R. Forrest, M. Kellett, R. Mills, H. Henriksson, Y. Rugama, The JEFF-3.1 Nuclear Data Library, JEFF Report 21, OECD/NEA, Paris, France, 2006, ISBN 92-64-02314-3.

PACS: 41.60.-m

TRANSITION RADIATION IN ANOMALOUS SKIN EFFECT CONDITIONS WITH THE MIXED ELECTRON REFLECTION FROM THE BOUNDARY

V.I. Miroshnichenko¹, V.M. Ostroushko²

¹*Institute of Applied Physics NASU*

Sumy, 40030, st. Petropavlovskaya 58, Ukraine

E-mail: mvi@ipfcentr.sumy.ua

²*NSC "Kharkiv Institute of Physics and Technology" NASU*

Kharkiv, 61108, st. Akamemicheskaya 1, Ukraine

E-mail: ostroushko-v@kipt.kharkov.ua

Received July 25, 2014

It is considered the transition radiation when the charged particle crosses the boundary of plasma medium, in the cases of uniform motion and the motion, which consists of two parts of uniform motion, with two running across the boundary. The solution of the problem is obtained for the conditions when the spatial dispersion is large, skin effect is anomalous, and the reflection of the electrons from the boundary is partially specular and partially diffuse. There are found the differences of characteristics of radiation from ones available in the case of ideally conducting medium and the conditions, for which these differences are considerable. It is considered the question about effectiveness of generation of wide band radiation with use of pulsed accelerators.

KEY WORDS. Transition radiation, spatial dispersion, anomalous skin effect, mixed electrons reflection from boundary, effectiveness of the wide band signal generation

ПЕРЕХІДНЕ ВИПРОМІНЮВАННЯ В УМОВАХ АНОМАЛЬНОГО СКІН-ЕФЕКТУ ПРИ МІШАНОМУ ВІДБИТТІ ЕЛЕКТРОНІВ ВІД МЕЖІ

V.I. Мірошніченко¹, В.М. Остроушко²

¹*Інститут прикладної фізики НАН України*

Суми, 40030, вул. Петропавлівська, 58

²*Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України*

Харків, 61108, вул. Академічна, 1

Розглянуто перехідне випромінювання при перетинанні зарядженою частинкою межі плазмового середовища, як при рівномірному русі, так і при русі, що складається з двох ділянок рівномірного, з дворазовим перетинанням межі. Розв'язок задачі отримано за умов, коли просторова дисперсія є значною, скін-ефект є аномальним, а відбиття електронів від межі є частково дзеркальним, частково дифузним. Виявлено відміни характеристик випромінювання від наявних у випадку ідеально провідного середовища та умови, за яких ті відміни значні. Розглянуто питання про ефективність генерації ширококутового випромінювання з використанням імпульсних прискорювачів прямої дії.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: Перехідне випромінювання, просторова дисперсія, аномальний скін-ефект, мішане відбиття електронів від межі, ефективність генерації ширококутового сигналу

ПЕРЕХОДНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ В УСЛОВИЯХ АНОМАЛЬНОГО СКІН-ЭФФЕКТА ПРИ СМЕШАННОМ ОТРАЖЕНИИ ЭЛЕКТРОНОВ ОТ ГРАНИЦЫ

В.И. Мірошніченко¹, В.М. Остроушко²

¹*Інститут прикладної фізики НАН України*

Суми, 40030, ул. Петропавловская, 58

²*ННЦ "Харьковский физико-технический институт" НАН Украины*

Харьков, 60108, ул. Академическая, 1

Рассмотрено переходное излучение при пересечении заряженной частицей границы плазменной среды, как при равномерном движении, так и при движении, которое состоит из двух участков равномерного, с двукратным пересечением границы. Решение задачи получено для условий, когда пространственная дисперсия значительна, скин-эффект аномален, а отражение электронов от границы является частично зеркальным, частично диффузным. Выявлены отличия характеристик излучения от наличных в случае идеально проводящей среды и условия, при которых эти отличия значительны. Рассмотрен вопрос об эффективности генерации широкополосного излучения с использованием импульсных ускорителей прямого действия.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: Переходное излучение, пространственная дисперсия, аномальный скин-эффект, смешанное отражение электронов от границы, эффективность генерации широкополосного сигнала

Розв'язок задачі про перехідне випромінювання при перетинанні зарядженою частинкою межі плазмового середовища добре відомий. Зокрема, задача була розв'язана і з урахуванням просторової дисперсії [1]. Досліджено, також, особливості перехідного випромінювання, утвореного частинкою, яка перетнула межу недовзі після зіткнення [2]. Крім того, з метою розробки генераторів перехідного випромінювання, отримані характеристики випромінювання, утвореного модульованими пучками [3], та проводяться експериментальні дослідження генерації ширококутового перехідного випромінювання з використанням імпульсних прискорювачів прямої дії [4]. На перехідному випромінюванні, як на елементарному механізмі, працюють,

також, інші прилади, зокрема, монотрон [5].

Якщо плазмовим середовищем є метал при низькій температурі, випромінювання може відбуватися в умовах аномального скін-ефекту. Його теорія значною мірою була побудована в роботах [6] та [7], де розглядали відбиття електромагнітної хвилі від плазми електронів з різкою межею, причому відбиття електронів від межі характеризувалося певним співвідношенням між кількістю електронів, відбитих дзеркально та дифузно. Імовірність дзеркального відбиття електронів залежить від енергії та кута падіння електрона на межу. У роботі [8] задача розв'язується для довільної такої залежності, з використанням розкладу у ряд Неймана. Однак значну кількість результатів, у тому числі точних, отримано при однаковому для усіх електронів коефіцієнті дзеркальності. Зокрема, у такому припущенні точно розв'язано задачу про нормальне падіння хвилі в умовах гранично аномального скін-ефекту [9] та визначено характеристики проникнення поздовжнього поля у плазму в умовах, близьких до таких [10]. Крім того, у роботі [11] отримано точний розв'язок задачі про нормальне падіння у припущенні, що функція розподілу відбитих електронів фіксована з точністю до множника, який певною мірою характеризує дифузність відбиття електронів від межі, а у роботі [12] одержано явні співвідношення для плазмового шару.

Основна мета даної роботи — отримати амплітуду випромінювання при нормальному падінні частинки на локально-ізотропну плазму з різкою межею на частотах значно більших від частоти зіткнень, але значно менших від плазмової, за наявності значної просторової дисперсії. У наступних розділах викладено побудову розв'язку. Метод розв'язання задачі, порівняно з використанням у [13] (де було розглянуто похиле падіння електромагнітної хвилі на плазму), дещо змінений, і інакше введені деякі позначення. У передостанньому розділі розглянуто питання про ефективність генерації широкопоздовжнього випромінювання при використанні імпульсних прискорювачів прямої дії, у зв'язку з чим у основній частині роботи розглядається випадок аномального скін-ефекту, коли звичайна омічна дисипація енергії мала.

ВИХІДНІ СПІВВІДНОШЕННЯ

Вважаємо, що частинка із зарядом $Z_0 e_0$ рухається уздовж осі OZ зі швидкістю $\beta_0 c \vec{e}_z$, де \vec{e}_z — одиничний вектор осі OZ, c — швидкість світла, e_0 — заряд електрона, $\beta_0 \in (-1, 1)$, $\beta_0 \neq 0$, а плазмове середовище розташоване у півпросторі $z > 0$. Рівняння Максвела у півпросторі $z > 0$ записуємо у вигляді $\text{rot } \vec{E} + c^{-1}(\partial/\partial t)\vec{H} = 0$, $\text{rot } \vec{H} - c^{-1}(\partial/\partial t)\vec{E} - 4\pi c^{-1}(\vec{j} + \vec{j}_0) = 0$, де $\vec{j}_0 = Z_0 e_0 \delta(x)\delta(y)\delta(z - \beta_0 ct)\beta_0 c \vec{e}_z$, $\vec{j} = e_0 \int d^3 \vec{v} \vec{v} f$, $f = f(\vec{v}, \vec{r}, t)$ — збурення функції розподілу електронів; для нього, у лінійному наближенні, з рівняння Власова випливає рівняння $(\partial/\partial t)f + \vec{v}(\partial/\partial \vec{r})f + (e_0/m)\vec{E}(\partial/\partial \vec{v})f_0 + \nu f = 0$, де m — маса електрона, ν — частота зіткнень, f_0 — незбурена функція розподілу електронів; вважаємо її відповідною ізотропному розподілу Фермі з нульовою температурою: $f_0 = 3n_0(4\pi v_F^3)^{-1}$ при $v < v_F$, $f_0 = 0$ при $v > v_F$, де v_F — швидкість електронів на рівні Фермі, n_0 — густина електронів. Потік електронів з межі у плазму характеризуємо часткою, $p \in (0, 1)$, електронів, відбитих від межі дзеркально (решта відбивається дифузно), що відповідає межовій, при $z = 0$, умові $f(v_z) = pf(-v_z)$ для $v_z > 0$. Застосовуємо перетворення Фур'є з множником $\exp[i\omega c^{-1}(ct - k_x x - k_y y - k_z z)]$ та інтегруванням за інтервалами $t \in (-\infty, +\infty)$, $x, y \in (-\infty, +\infty)$, $z \in (0, +\infty)$. Водимо функції $q_\lambda(\eta) = 3\eta^{-2}\{(2\eta)^{-1} \ln[(1+\eta)/(1-\eta)] - 1\}$, $q_r(\eta) = 3(2\eta^2)^{-1}\{1 - (2\eta)^{-1}(1-\eta^2) \ln[(1+\eta)/(1-\eta)]\}$, $Q_\lambda(k_z) = 1 - \Omega^2 q_\lambda(\beta(k_\perp^2 + k_z^2)^{1/2})$, $Q_r(k_z) = 1 - k_\perp^2 - k_z^2 - \Omega^2 q_r(\beta(k_\perp^2 + k_z^2)^{1/2})$, $\Psi_\lambda(k_z) = \omega c^{-1}[k_\perp E_\perp(k_z) + k_z E_z(k_z)]$, $\Psi_r(k_z) = \omega c^{-1}[k_\perp E_z(k_z) - k_z E_\perp(k_z)]$,

$$\Phi_\lambda(k_z) = Q_\lambda(k_z)[\Psi_\lambda(k_z) + p\Psi_\lambda(-k_z)] + k_z I_z(k_z), \quad (1)$$

$$\Phi_r(k_z) = Q_r(k_z)[\Psi_r(k_z) - p\Psi_r(-k_z)] + k_\perp I_z(k_z), \quad (2)$$

у яких $k_\perp = |\vec{k}_\perp|$, $\vec{k}_\perp = k_x \vec{e}_x + k_y \vec{e}_y$, \vec{e}_x та \vec{e}_y — одиничні вектори осей OX та OY, E_\perp — проекція компоненти Фур'є електричного поля на напрямок вектора \vec{k}_\perp , $\beta = v_F \omega [c(\omega + i\nu)]^{-1}$, $\Omega = \omega_e [\omega(\omega + i\nu)]^{-1/2}$, $\omega_e = (4\pi e_0^2 n_0 / m)^{1/2}$, $I_z(k_z) = I_{z0} / (k_z - k_{z0})$, $k_{z0} = \beta_0^{-1}$, $I_{z0} = 4\pi \text{sign}(\beta_0) Z_0 e_0 / \omega$. Функції $\Psi_\lambda(k_z)$ та $\Psi_r(k_z)$, як і функції $E_\perp(k_z)$ та $E_z(k_z)$, мають бути аналітичними у півплощині $\text{Im } k_z < 0$ та у точці $k_z = -k_{z0}$, а функції $\Phi_\lambda(k_z)$ та $\Phi_r(k_z)$ відповідають певним лінійним комбінаціям лівих частин написаних рівнянь Максвела і мають бути аналітичними у півплощині $\text{Im } k_z > 0$ та у точці $k_z = k_{z0}$, у зв'язку з виконанням рівнянь у півпросторі $z > 0$. Функції $\Psi_\lambda(k_z)$ та $\Psi_r(k_z)$ у півплощині $\text{Im } k_z < 0$ мають бути обмеженими, і, до того ж, мають виконуватись рівності $\Psi(\pm i k_\perp) = 0$ для функції $\Psi(k_z) = k_\perp \Psi_\lambda(k_z) - k_z \Psi_r(k_z)$. Подібно до того, як було зроблено у роботах [6, 14, 15] для задачі про падіння хвилі на середовище, кожному з рівностей, (1) або (2), разом з вимогами аналітичності, можна розглядати як межову задачу Гілберта для пар функцій, $\{\Phi_{\lambda,r}(k_z), \Psi_{\lambda,r}(-k_z)\}$

та $\{\Phi_{\lambda,\tau}(-k_z), \Psi_{\lambda,\tau}(k_z)\}$, аналітичних у різних півплощинах. Для граничних, при $z \rightarrow 0+$, значень $\tilde{E}_z(z)$, $\tilde{E}_\perp(z)$ та $\tilde{H}_\varphi(z)$, відповідних компонент поля (одичинний вектор напрямку φ визначений рівністю $\vec{e}_\varphi = [\vec{e}_z, \vec{k}_\perp / k_\perp]$), які були утворені інтегруванням тільки за t , x та y з множителем $\exp[i\omega c^{-1}(ct - k_x x - k_y y)]$, маємо рівності $\tilde{E}_z(0+) = i\Psi_\lambda(\infty)$, $\tilde{E}_\perp(0) = -i\Psi_\tau(\infty)$, $\tilde{H}_\varphi(0) = \lim_{u \rightarrow \infty} \{-iu[\Psi_\tau(u) - \Psi_\tau(\infty)]\}$ (літера u , а далі, також, і літера w , місцями використовуються у аргументах функцій замість k_z ; значення $0+$ аргументу функції $\tilde{E}_z(z)$ нагадує про те, що, через наявність хоча б частково дифузного відбиття, на різкій межі плазми має існувати нескінченно тонкий, змінний з часом, шар заряду [16], і значення нормальних до межі проєкцій електричного поля з різних боків від межі різні). Позначаємо $A = (\beta\Omega)^{2/3}$. Вважаємо, що $|\beta_0| \sim 1$, $v_F \ll c$, та розглядаємо ті частотні складові, для яких $v \ll \omega$, $|A| \gg 1$ (тобто, скін-ефект аномальний), причому частоту зіткнень ν розглядаємо як нескінченно малу, і її додатність використовується лише для з'ясування правил обходу особливостей на комплексній площині. Вважаємо, також, що $k_\perp \in (0,1)$. Хвилі з $k_\perp > 1$ у порожній півпростір $z < 0$ не випромінюються, експоненційно спадаючи там при $z \rightarrow -\infty$. Функції $Q_{\lambda,\tau}(k_z)$ мають нулі $\pm k_{\lambda,\tau}$, відповідно, та точки галузження $\pm q$, для яких $q = (\beta^2 - k_\perp^2)^{1/2}$, $\text{Im } q \rightarrow 0+$ при $\nu \rightarrow 0+$, $k_\lambda \approx 3^{1/2} i\Omega / \beta$, $k_\tau \approx (3\pi/4)^{1/3} iA / \beta$. Вводимо функції $Q_{\lambda,\tau}^+(k_z)$, аналітичні у півплощині $\text{Im } k_z > 0$ та поблизу точки q так, що $Q_{\lambda,\tau}^+(k_z)Q_{\lambda,\tau}^+(-k_z) = Q_{\lambda,\tau}(k_z)$, $Q_\lambda^+(\infty) = 1$, $\lim_{u \rightarrow \infty} [Q_\tau^+(u)/u] = 1$, та покладемо $Q_{\lambda,\tau}^\times(k_z) = Q_{\lambda,\tau}^+(k_z)/Q_{\lambda,\tau}^+(-k_z)$. Функції $Q_{\lambda,\tau}^+(k_z)$ та $[Q_{\lambda,\tau}^+(-k_z)]^{-1}$, аналітичні у різних півплощинах, є парами розв'язків відповідних задач Рімана. Якщо від точки q провести розріз Γ у півплощину $\text{Im } k_z > 0$ на нескінченність, то при аналітичному продовженні функцій $Q_{\lambda,\tau}(k_z)$ з обходом точки q з різних боків для різниць значень на різних берегах розрізу виконуються рівності $Q_{\lambda,\tau}(k_z(1-i0)) - Q_{\lambda,\tau}(k_z(1+i0)) = -\Omega^2 \Delta_{\lambda,\tau}(\beta(k_\perp^2 + k_z^2)^{1/2})$, де $\Delta_\lambda(\eta) = -3\pi i \eta^{-3}$, $\Delta_\tau(\eta) = 3\pi i(\eta^{-3} - \eta^{-1})/2$.

Розглядаємо (1) та (2) як функціональні рівняння. Якщо покласти $X_{\lambda,\tau}(k_z) = \Psi_{\lambda,\tau}(-k_z)Q_{\lambda,\tau}^+(k_z)$, $Y_{\lambda,\tau}(k_z) = \Phi_{\lambda,\tau}(k_z)/Q_{\lambda,\tau}^+(k_z)$, то приходимо до рівнянь,

$$X_\lambda(k_z) + pQ_\lambda^\times(k_z)X_\lambda(-k_z) - k_z I_z(-k_z)/Q_\lambda^+(-k_z) = Y_\lambda(-k_z), \quad (3)$$

$$X_\tau(k_z) - pQ_\tau^\times(k_z)X_\tau(-k_z) + k_\perp I_z(-k_z)/Q_\tau^+(-k_z) = Y_\tau(-k_z), \quad (4)$$

та вимог аналітичності функцій $X_{\lambda,\tau}(k_z)$ та $Y_{\lambda,\tau}(k_z)$ у півплощині $\text{Im } k_z > 0$ та у точках q та k_{z0} ; крім того, мають існувати граничні, при $k_z \rightarrow i\infty$, значення величин $X_\lambda(k_z)$, $Y_\lambda(k_z)$, $X_\tau(k_z)/k_z$ та $Y_\tau(k_z)/k_z$.

РІВНЯННЯ ДЛЯ ПОЗДОВЖНЬОГО ПОЛЯ

З рівняння (3), враховуючи аналітичність функцій $X_\lambda(k_z)$ та $Y_\lambda(-k_z)$ у півплощинах $\text{Im } k_z > 0$ та $\text{Im } k_z < 0$, відповідно, подаючи решту доданків сумами функцій, аналітичних у тих півплощинах, та записуючи рівняння так, щоб кожна його частина була аналітична у одній з півплощин та спадна там при $k_z \rightarrow \infty$, для $\text{Im } k_z > 0$ одержуємо рівність

$$X_\lambda(k_z) - X_\lambda(\infty) - I_{z0} k_{z0} [(k_z + k_{z0})Q_\lambda^+(k_{z0})]^{-1} + (2\pi i)^{-1} p \int dw (w - k_z)^{-1} [Q_\lambda^\times(w)X_\lambda(-w) - X_\lambda(\infty)] = 0; \quad (5)$$

інтегрування у (5) виконується за симетричним відносно нуля контуром, який проходить близько до дійсної осі у додатному її напрямку та так, що точки k_z , k_{z0} та q залишаються з лівого боку від нього. Замінюючи змінну, w на $-w$, та переміщуючи контур інтегрування на розріз Γ , одержуємо рівняння

$$X_\lambda(k_z) - X_\lambda(\infty) - I_{z0} k_{z0} [(k_z + k_{z0})Q_\lambda^+(k_{z0})]^{-1} = -p\hat{K}_\lambda[k_z, w; X_\lambda(w)], \quad (6)$$

у якому дія оператора \hat{K} на функцію $f(w)$ визначена рівностями

$$\hat{K}_{\lambda,\tau}[u, w; f(w)] = \int_\Gamma dw (u + w)^{-1} K_{\lambda,\tau}(w) f(w), \quad K_{\lambda,\tau}(w) = (2\pi i)^{-1} \Omega^2 \Delta_{\lambda,\tau}(\beta(k_\perp^2 + w^2)^{1/2}) [Q_{\lambda,\tau}^+(w)]^{-2} \quad (7)$$

(позначення з індексом τ використовуються далі при розгляді поперечного поля). Простими перетвореннями можна отримати рівняння

$$X_\lambda(k_z)/k_z - X_\lambda(0)/k_z + I_{z0} [(k_z + k_{z0})Q_\lambda^+(k_{z0})]^{-1} = p\hat{K}_\lambda[k_z, w; X_\lambda(w)/w], \quad (8)$$

розв'язок якого можна подати лінійною комбінацією, $X_\lambda(k_z) = X_\lambda(0)X_\lambda^r(k_z) - I_{z0} [Q_\lambda^+(k_{z0})]^{-1} X_\lambda^e(k_z)$, розв'язків двох рівнянь,

$$X_\lambda^r(k_z)/k_z - k_z^{-1} = p\hat{K}_\lambda[k_z, w; X_\lambda^r(w)/w], \quad (9)$$

$$X_\lambda^e(k_z) / k_z - (k_z + k_{z0})^{-1} = p\hat{K}_\lambda[k_z, w; X_\lambda^e(w) / w]. \quad (10)$$

З інтегральних рівнянь (9), (10) можна відшукати значення $X_\lambda^{r,e}(k_z)$ на контурі Γ , а далі скористатись тими рівняннями як явними формулами для $X_\lambda^{r,e}(k_z)$ на усій площині k_z , крім розрізу, симетричного до Γ відносно нуля. При $1 \ll |k_z| \ll \Omega / \beta$ наближено маємо $Q_\lambda(k_z) \approx -\Omega^2 q_\lambda(\beta k_z)$, і якщо перейти до змінної βk_z , то наближено можна замінити ядро інтегральних рівнянь (9), (10) на ядро, побудоване за додатною на дійсній осі функцією $q_\lambda(iw)$ (замість функції $Q_\lambda(iw)$), а інтервал інтегрування у (7) для рівняння відносно змінної βk_z близький до $(1, \infty)$. Розв'язок рівняння можна отримати через збіжний ітераційний процес, відповідний побудові ряду Неймана. При $|k_z| \gg 1$ маємо $X_\lambda^r(k_z) \approx X_\lambda^e(k_z)$, а при $|k_z| \leq 1$ маємо $X_\lambda^r(k_z) - X_\lambda^e(k_z) \approx k_{z0} / (k_{z0} + k_z)$.

РІВНЯННЯ ДЛЯ ПОПЕРЕЧНОГО ПОЛЯ

Розв'язок рівняння (4), відповідний даним граничним значенням $\tilde{E}_\perp(0)$ та $\tilde{H}_\phi(0)$, можна подати у вигляді лінійної комбінації, $X_r(k_z) = [ik_z X(-p; k_z) - c_r \Psi_{r1} X(p; k_z)] \tilde{E}_\perp(0) - iX(p; k_z) \tilde{H}_\phi(0) + I_{z0} k_\perp [Q_r^+(k_{z0})]^{-1} X_r^e(k_z)$. Тут $c_r = \exp(-i\pi/6) A / \beta$, $\Psi_{r1} = ic_r^{-1} \lim_{u \rightarrow \infty} [uX(-p; u) - Q_r^+(u)]$, $X_r^e(k_z)$ та $X(\pm p; k_z)$ — розв'язки функціональних рівнянь $X_r^e(k_z) - pQ_r^x(k_z) X_r^e(-k_z) - (k_z + k_{z0})^{-1} = Y_r^e(-k_z)$ та $X(\pm p; k_z) \mp pQ_r^x(k_z) X(\pm p; -k_z) = Y(\pm p; -k_z)$ з вимогами аналітичності функцій $X_r^e(k_z)$, $Y_r^e(k_z)$, $X(\pm p; k_z)$, $Y(\pm p; k_z)$ у півплощині $\text{Im} k_z > 0$ та у точках q та k_{z0} , причому при $k_z \rightarrow \infty$ функція $X_r^e(k_z)$ має бути спадною, а функції $X(\pm p; k_z)$ нормовані вимогою $X(\pm p; \infty) = 1$. Подібно до того, як були отримані рівняння (6), (8), можна отримати рівняння

$$X_r^e(k_z) - (k_z + k_{z0})^{-1} = p\hat{K}_r[k_z, w; X_r^e(w)], \quad (11)$$

$$X(p; k_z) - 1 = p\hat{K}_r[k_z, w; X(p; w)], \quad (12)$$

$$X(-p; k_z) / k_z - X(-p; 0) / k_z = p\hat{K}_r[k_z, w; X(-p; w) / w]. \quad (13)$$

При таких w , що $1 / \beta \ll |w| \ll A / \beta$, маємо $K_r(w) \approx 1 / \pi$, і якщо записати рівняння відносно шести наступних функцій, $X_r^e(u / \beta)$, $u^{-1} X(p; ic_r / u)$, $u^{-1} X(-p; u / \beta)$, $u^{-1} X_r^e(ic_r / u)$, $X(p; u / \beta)$, $X(-p; ic_r / u)$, як функцій від u , то ядра у тих рівняннях при $1 \ll |w| \ll A$ близькі до $p / [\pi(u + w)]$. Можливість побудувати явно розв'язок рівняння з ядром $p / [\pi(u + w)]$ дозволяє застосувати метод часткового обернення. Позначаємо $\kappa = \pi^{-1} \arcsin(p)$ та розглядаємо рівняння

$$X(u) = f(u) + \sin(\pi\kappa) \int_1^\infty dw [\pi(u + w)]^{-1} X(w). \quad (14)$$

Виконуючи заміну змінних u та w на $\exp(u)$ та $\exp(w)$, перетворюємо його на інтегральне рівняння на інтервалі $(0, \infty)$ з ядром, залежним від різниці $u - w$. Розв'язуючи таке рівняння методом Вінера-Хопфа, отримуємо рівність

$$X(u) = f(u) + \int_1^\infty dw V_\kappa(u, w) f(w), \quad (15)$$

у якій

$$V_\kappa(u, w) = \pi^{-1} (uw)^{-1/2} \text{tg}(\pi\kappa) \{ \text{sh}[\ln(u/w)(1/2 + \kappa)] / \text{sh}[\ln(u/w)] + \\ + \pi^{-1} \text{tg}(\pi\kappa) \sum_{m,n=1}^\infty [(-1)^{m+n-1} \Lambda_{\kappa,m} \Lambda_{\kappa,n} (\sigma_{\kappa,m} + \sigma_{\kappa,n})^{-1} \exp(-\sigma_{\kappa,m} \ln u - \sigma_{\kappa,n} \ln w)] \},$$

$\sigma_{\kappa,n} = n - 1/2 + (-1)^n \kappa$, $\Lambda_{\kappa,n} = \Lambda_\kappa(i\sigma_{\kappa,n})$, $\Lambda_\kappa(s) = [1 - \sin(\pi\kappa)]^{1/2} \prod_{n=1}^\infty [(1 - is/\sigma_{\kappa,n}) / (1 - is/\sigma_{0,n})]$. Різниця між ядрами рівнянь для згаданих шести функцій та ядром $p / [\pi(u + w)]$ при $1 \leq w \ll A$ оцінюється величиною порядку $(u + w)^{-1} w^{-1}$. Якщо, виконавши граничний перехід $A \rightarrow \infty$, $\beta \rightarrow 0$, розглядати інтеграл з різницею як відому функцію (хоча насправді він містить невідому функцію) та включити його у функцію $f(u)$ у рівнянні вигляду (14), то на місці рівності (15) отримуємо інтегральне рівняння, ядро якого досить швидко спадає при необмеженому зростанні значень змінних, і таке рівняння простою заміною змінних може бути перетворене до інтегрального рівняння з обмеженим ядром на обмеженому інтервалі, у зв'язку з чим залежність функцій $X_r^e(u / \beta)$, $u^{-1} X(p; ic_r / u)$ та $u^{-1} X(-p; u / \beta)$ від u при $1 \ll u \ll A$ близька до залежності $u^{\kappa-1}$. А одержати розв'язок рівнянь, отриманих з рівнянь (11–13), можна і без застосування методу часткового обернення, завдяки збіжності процесу ітерацій, відповідного побудові ряду Неймана. У рівняннях для функцій $u^{-1} X_r^e(ic_r / u)$, $X(p; u / \beta)$ та $X(-p; ic_r / u)$ вільним доданком при $1 \ll |u| \ll A$ можна знехтувати, і розв'язки тих

рівнянь близькі до розв'язків відповідних однорідних рівнянь, які, у зв'язку з рівністю $\pi^{-1} \sin(\pi\kappa) \int_1^\infty dw(u+w)^{-1} P_{-\kappa}(w) = P_{-\kappa}(u)$ (де P — функція Лежандра), характеризуються при $1 \ll |u| \ll A$ залежністю від u , близькою до $u^{-\kappa}$. Доцільно відняти доданки з такими залежностями від розв'язків однорідних рівнянь та розв'язувати рівняння для різниць через ітераційний процес. Ядра рівнянь для функцій від u/β або ic_τ/u близькі до таких, які можна побудувати, замінивши функцію $Q_\tau(iu)$, відповідно, функцією $q_\tau(iu)$ або такою парною функцією, яка при $u > 0$ дорівнює $3\pi u/4 + u^{-2}$. Порівнюючи рівняння (11) та (13), при $|k_z| \gg 1$ наближено маємо $X_\tau^e(k_z) \approx X(-p; k_z)[k_z X(-p; 0)]^{-1}$, а при $|k_z| \leq 1$ наближено маємо $X(-p; k_z)/X(-p; 0) - k_z X_\tau^e(k_z) \approx k_{z0}/(k_z + k_{z0})$. При розв'язанні відповідних рівнянь, оцінюючи відношення $X(-p; u/\beta)/X(-p; 0)$ та величину $X(-p; ic_\tau/u)$ при $u = (i\beta c_\tau)^{1/2}$, можна обчислити величину $F_a = X(-p; 0)[A \exp(i\pi/3)]^\kappa$. У зв'язку з рівністю $X(-p; 0)X(p; 0) = 1$ (введення якої коротко викладене у наступному абзаці), має місце рівність $X(-p; 0)/X(p; 0) = F_a^2[A \exp(i\pi/3)]^{-2\kappa}$.

Рівність $X(-p; 0)X(p; 0) = 1$ можна отримати, виходячи з рівнянь (12) та (13), які мають однакові ядра, $K_0(u, w) = K_\tau(w)/(u+w)$, і для яких рівностями $K_{n+1}(u, w) = \int_\Gamma dw' K_0(u, w') K_n(w', w)$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) та $R(u, w; p) = \sum_{n=0}^\infty [K_n(u, w) p^n]$ однаково визначається резольвента $R(u, w; p)$ [17]. Записавши через резольвенту розв'язки, для величин $X(p; 0)$ та $X(-p; \infty)/X(-p; 0)$, з використанням рівності $K_\tau(u)R(u, w; p) = K_\tau(w)R(w, u; p)$, маємо рівність $X(p; 0) = X(-p; \infty)/X(-p; 0)$ та враховуємо вимогу $X(-p; \infty) = 1$.

АМПЛІТУДА ВИПРОМІНЮВАННЯ

Позначаємо $F_\lambda = \beta^{-1} \lim_{u \rightarrow 0} (\partial/\partial u) \ln[X_\lambda^r(u)/Q_\lambda^+(u)]$, $F_\tau = \beta^{-1} \lim_{u \rightarrow 0} (\partial/\partial u) \ln[X(-p; u)/Q_\tau^+(u)]$. При $\beta \ll 1$, $A \gg 1$ значення F_a , F_λ , F_τ та $\Psi_{\tau 1}$ близькі до дійсних чисел (залежних від p). У роботі [9], фактично, отримане співвідношення $\Psi_{\tau 1} \approx (\pi^2/48)^{1/6} [\sin(\alpha/2)/\sin(\alpha/3)]^2$, де $\alpha = \arccos(p)$. Числове розв'язання відповідних інтегральних рівнянь описаним вище шляхом показало, що залежності величин F_a , $F_\lambda(1-p)$ та $F_\tau(1-p)^{1/2}$ від p у межах похибки 1% близькі до лінійних, зі значеннями, близькими до 1, 0,714 та 0,277 при $p = 0$ та до 0,85, 1,34 та 0,6 при $p = 1$. Обмеженість величин $F_\lambda(1-p)$ та $F_\tau(1-p)^{1/2}$ поблизу значення $p = 1$ пов'язана з аналітичністю функції $V_\kappa(u, w)$ як функції змінної κ поблизу точки $\kappa = 1/2$ та з можливістю розкласти резольвенту симетричного неперервного обмеженого ядра інтегрального рівняння на обмеженому інтервалі у ряд за власними функціями з коефіцієнтами, які містять у знаменниках різниці між множником перед інтегралом та відповідним власним значенням того множника [17].

Для $|k_z| \leq 1$ маємо $X(-p; k_z)Q_\tau^+(0)/[X(-p; 0)Q_\tau^+(k_z)] - 1 \approx \beta F_\tau k_z$, $X_\lambda^r(k_z)Q_\lambda^+(0)/Q_\lambda^+(k_z) - 1 \approx \beta F_\lambda k_z$. Враховуючи, що $Q_\lambda^+(0) \approx i\Omega \approx Q_\tau^+(0)$, з вимог $\Psi(\pm ik_\perp) = 0$ одержуємо $X_\lambda(0) \approx ik_\perp X(-p; 0)\tilde{E}_\perp(0)$,

$$C_E \tilde{E}_\perp(0) - \tilde{H}_\phi(0) \approx B_E I_{z0}, \tag{16}$$

де $C_E = ic_\tau \Psi_{\tau 1} + \beta k_\perp^2 (F_\lambda - F_\tau) X^2(-p; 0)$, $B_E = -\beta \Omega^{-1} k_\perp (F_\lambda - F_\tau) X(-p; 0)$. А розглядаючи поле у півпросторі $z < 0$, при даному струмі, $\vec{j}_0 = Z_0 e_0 \delta(x) \delta(y) \delta(z - \beta_0 ct) \beta_0 c \vec{e}_z$, отримуємо

$$\tilde{E}_\perp(0) + w_z \tilde{H}_\phi(0) = ik_\perp (w_z - k_{z0})^{-1} I_{z0}, \tag{17}$$

де $w_z = (1 - k_\perp^2)^{1/2}$. Для межових значень $\tilde{H}_\phi^r(0-)$, $\tilde{E}_\perp^r(0-)$ та $\tilde{E}_z^r(0-)$, відповідних компонент хвилі (з хвилевим числом $k_z = -w_z$), випроміненої у півпростір $z < 0$, маємо $\tilde{H}_\phi^r(0-) = \tilde{H}_\phi(0) + ik_\perp (k_{z0}^2 - w_z^2)^{-1} I_{z0}$, $\tilde{E}_\perp^r(0-) = -w_z \tilde{H}_\phi^r(0-)$, $\tilde{E}_z^r(0-) = -k_\perp \tilde{H}_\phi^r(0-)$, а випромінену енергію можна подати інтегралом $\int_0^\infty d\omega \int_0^{\pi/2} d\theta 2\pi \sin \theta W(\omega, \theta)$, де кут θ пов'язаний з k_\perp рівністю $k_\perp = \sin \theta$, а функція $W(\omega, \theta) = (2\pi)^{-4} c^{-1} \omega^2 \cos^2 \theta |\tilde{H}_\phi^r(0-)|^2$ дає спектральну густину випромінювання у просторовий кут. З (16) та (17) можна знайти межові значення, $\tilde{E}_\perp(0)$ та $\tilde{H}_\phi(0)$, а далі отримати величину $X_\lambda(0)$ та функції $X_{\lambda, \tau}(k_z)$, $\Psi_{\lambda, \tau}(k_z)$, $E_{\perp, z}(k_z)$, через які описується поле у плазмі. Наближено маємо $|\tilde{E}_\perp(0)| \ll |\tilde{H}_\phi(0)|$, $\tilde{H}_\phi(0) \approx ik_\perp [w_z (w_z - k_{z0})]^{-1} I_{z0}$, $\tilde{E}_\perp(0) \approx \tilde{H}_\phi(0)/C_E$, $C_E \approx ic_\tau \Psi_{\tau 1}$. Тобто, амплітуда перехідного випромінювання у даному діапазоні частот близька до тієї, яка була б у випадку, коли середовище у півпросторі $z > 0$ було б

ідеально провідним. Через відміну середовища від ідеально провідного амплітуда випроміненої хвилі змінюється на відносно малу величину, і цю зміну можна оцінити, користуючись ненульовим поверхневим імпедансом, як це зроблено у роботі [1] у випадку суто дзеркального відбиття електронів від межі. Другий доданок у означенні C_E є відносно малим, і відповідає вже малому внеску у імпеданс від того, що поле, утворене на межі середовища рухом частинки у півпросторі $z < 0$, має нормальну до межі складову (такий доданок з'являється також і при розв'язанні задачі про похиле падіння електромагнітної хвилі на плазмове середовище [13], а у випадку нормального падіння відсутній). А права частина рівняння (16) пов'язана з полем, утвореним рухом частинки у півпросторі $z > 0$.

На частотах, значно більших від частоти зіткнень, характеристики випромінювання залежать від частоти практично тільки через її відношення до плазмової частоти. А саме, на малих частотах, доки імпеданс малий, спектральна густина енергії випромінювання приблизно однакова, а на частотах, більших від плазмової, швидко спадає з частотою.

ВИПРОМІНЮВАННЯ ПРИ РУСІ З КОРОТКОЧАСНИМ ВИХОДОМ ІЗ СЕРЕДОВИЩА

Відмінність даного середовища від ідеально провідного може значно вплинути на амплітуду випромінювання у випадку, коли до або після перетинання межі середовища частинка рухається не через увесь порожній півпростір $z < 0$, і поле, утворене на межі середовища у зв'язку з рухом частинки у тому півпросторі, мале. Наприклад, коли частинка, вийшовши із середовища у порожній півпростір, невдовзі змінює напрямок свого руху через зіткнення і знов входить у середовище. Як зразок такої ситуації, можна розглянути випадок, коли частинка, рухаючись уздовж осі OZ , виходить із середовища у момент часу $t = -t_0$, де $t_0 > 0$, а при $t = 0$ змінює напрямок свого руху на протилежний без зміни величини швидкості. У такому випадку розгляд поля у півпросторі $z < 0$ дає рівності

$$\tilde{E}_\perp(0) + w_z \tilde{H}_\varphi(0) = -ik_\perp I_{z_2}(w_z), \quad \tilde{H}_\varphi^r(0-) = \tilde{H}_\varphi(0) - 2\beta_0 k_\perp [w_z(\beta_0^2 w_z^2 - 1)]^{-1} [\sin(\omega t_0 \beta_0 w_z) - \beta_0 w_z \sin(\omega t_0)] I_{z_0},$$

де $I_{z_2}(k_z) = 2I_{z_0} \beta_0 (1 - \beta_0^2 k_z^2)^{-1} [\cos(\omega t_0) - \exp(i\omega t_0 \beta_0 k_z) + i\beta_0 k_z \sin(\omega t_0)]$, причому $\beta_0 > 0$. А для поля у півпросторі $z > 0$, узявши лінійну комбінацію, з коефіцієнтами $\mp \exp(\mp i\omega t_0)$, розв'язків таких задач, у яких частинка, маючи швидкість $\mp \beta_0 c$, перетинає межу $z = 0$ при $t = 0$, отримуємо у правій частині наближеної рівності (16) додатковий множник $2i \sin(\omega t_0)$.

Вважаємо частоту та напрямок випромінювання такими, що виконуються співвідношення $\omega t_0 \ll 1$ та $\pi/2 - \theta \gg \beta/A$ (тобто, за час руху у півпросторі $z < 0$ фаза коливань з даною частотою змінюється мало, а напрямок випромінювання хвилі у півпростір $z < 0$ не дуже близький до дотичного до межі). За таких умов для розв'язку, який можна отримати з наближених рівностей $C_E \tilde{E}_\perp(0) - \tilde{H}_\varphi(0) \approx 2i\omega t_0 B_E I_{z_0}$ та $\tilde{E}_\perp(0) + w_z \tilde{H}_\varphi(0) \approx ik_\perp \beta_0 (\omega t_0)^2 I_{z_0}$, маємо $|\tilde{H}_\varphi^r(0-)/\tilde{H}_\varphi(0) - 1| \ll 1$. Якщо виконується співвідношення $\omega t_0 \gg \beta^3 A^{-5/2-\kappa}$, то основний внесок у створення випромінювання дає рух частинки у півпросторі $z < 0$, і виконуються співвідношення $|\tilde{E}_\perp(0)/\tilde{H}_\varphi(0)| \ll 1$ та $\tilde{H}_\varphi^r(0-) \approx ik_\perp \beta_0 w_z^{-1} (\omega t_0)^2 I_{z_0}$. Якщо ж $\omega t_0 \ll \beta^3 A^{-5/2-\kappa}$, то переважна частина перехідного випромінювання утворюється завдяки руху частинки у півпросторі $z > 0$, і тоді $\tilde{E}_\perp(0)/\tilde{H}_\varphi(0) \approx -w_z$, $\tilde{H}_\varphi^r(0-) \approx 2i \exp[-i\pi(\kappa+1)/3] \beta^3 A^{-5/2-\kappa} k_\perp (F_\lambda - F_r) F_a (\Psi_{r1} w_z)^{-1} \omega t_0 I_{z_0}$.

ЕНЕРГЕТИЧНА ЕФЕКТИВНІСТЬ ГЕНЕРАЦІЇ ВИПРОМІНЮВАННЯ

На досить високих частотах, коли припущення $\omega \ll \omega_e$ не виконується, відповідні отримані співвідношення втрачають силу. Спектральна густина енергії випромінювання вже не є практично незалежною від частоти, швидко спадає при збільшенні частоти, і випромінена енергія є обмеженою величиною. Якщо частинка переходить з порожнечі у плазму, то до переходу частинка притягується до поляризованого нею плазмового середовища (у випадку ідеально провідного середовища — ненавч б то до свого дзеркального зображення з протилежним знаком). Тобто, при такому напрямку руху перехідне випромінювання має супроводжуватись прискоренням частинки та збільшенням її кінетичної енергії, а джерелом енергії для прискорення та випромінювання є потенційна енергія взаємодії вільної частинки з поляризованим нею середовищем (і у випадку ідеально провідного середовища випромінена енергія формальна нескінченна). Але для того, щоб стати вільною, частинка раніше мала вийти з якогось середовища або з прискорювача, і такий вихід теж супроводжується перехідним випромінюванням, причому частинка гальмується, притягуючись до поляризованого нею середовища та віддаючи кінетичну енергію на збільшення потенційної та на утворення випромінювання. При однаковій швидкості перетинання межі амплітуди випромінювання у випадках входження частинки у плазму та виходу з неї для малих частот (за умови $\omega \ll \omega_e$) близькі. А про енергетичну ефективність процесу утворення випромінювання при виході можна казати у разі, коли частинка втрачає при гальмуванні значну частину кінетичної енергії і та енергія іде переважно на випромінювання. Якщо з вихідного

пристрою прискорювача, яке закінчується антеною, виходить згущення частинок, то для значного його гальмування при взаємодії зі своїм, умовно кажучи, дзеркальним зображенням в антені заряд згущення має бути досить великим (і для такого заряду, зокрема, сила, яка розштовхує згущення, ще більша від сили, яка його гальмує). Щоб згущення вийшло з імпульсного прискорювача прямої дії порівняно компактним (для отримання випромінювання з широким спектром), потрібне досить однорідне, по відношенню до розміру згущення, поле, і для його утворення розмір електроду має бути більшим від розміру згущення, а напруженість поля більшою від тієї, яка розштовхує згущення, і тому заряд на електроді має бути більшим від заряду згущення. А тоді випромінювання, яке виникає при швидкому переміщенні такого заряду на електрод, значно потужніше, і не менш ширококугове, ніж те, яке виникає потім при гальмуванні прискореного згущення у області розташування антени. Тож, використовуючи тільки переміщення зарядів у провідниках, які склали систему живлення імпульсного прискорювача прямої дії, без пучка у вакуумі, можна отримати значно потужніше ширококугове випромінювання, ніж те, яке може дати пучок з антеною.

ВИСНОВКИ

Отже, у роботі викладено побудову розв'язку задачі про перехідне випромінювання при нормальному падінні частинки на локально-ізотропну плазму з різкою межею на частотах значно більших від частоти зіткнень, але значно менших від плазмової, за наявності значної просторової дисперсії, коли скін-ефект є аномальним, та при мішаному відбитті електронів від межі, що спричиняє до появи шару заряду на поверхні. При рівномірному русі частинки амплітуда випроміненої хвилі близька до тієї, яка була б у випадку ідеальної провідності середовища, между якого перетинає частинка. Якщо ж частинка виходить із середовища у порожній півпростір на короткий час, то відмінність середовища від ідеально провідного значно впливає на амплітуду випромінювання.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Kaner E.A., Jakovenko V.M. K teorii perehodnogo izlucheniya // ZhETF. - 1962. - T.42, No.2. - S.471–478.
2. Shulga N.F., Trofymenko S.V. High-energy wave packets. 'Half-bare' electron // Journal of Kharkiv National University, physical series 'Nuclei, Particles, Fields'. – 2013, Issue 1(57). – No.1040. – P.59–69.
3. Balakirev V.A., Sidel'nikov G.L. Perekhodnoe izluchenie modulirovannyh elektronnyh puchkov v neodnorodnoj plazme. Obzor. – Har'kov, HFTI, 1994. – 104s.
4. Balakirev V.A., Gaponenko N.I., Gorban' A.M., Gorozhanin D.V., Egorov A.M., Ermolenko V.V., Lonin Yu.F., Onishchenko I.N. Excitement TEM-horn antenna by impulsive relativistic electron beam // Problems of Atomic Science and Technology. Series: "Plasma Physics"(5). – 2000, No.3. – P.118–119.
5. Buc V.O., Koval'chuk I.K. Elementarnij mehanizm zbudzhennja kolivan' elektronnim puchkom v rezonatori // UFZh. – 1999. – T.44, No.11. – S.1356–1363.
6. Reuter G.E.H., Sondheimer E.H. The theory of the anomalous skin effect in metals // Proceedings of the Royal Society of London. – 1949. – Vol.195. – P.336–364.
7. Azbel' M.Ja., Kaner Je.A. Anomal'nyj skin-effekt pri proizvol'nom integrale stolknovenij // ZhETF. – 1955. – T.29, No.6(12). – S.876–878.
8. Latyshev A.V., Jushkanov A.A. Vlijanie zavisimosti koefficienta zerkal'nosti ot ugla padeniya elektronov na velichinu impedansa // ZhTF. – 2010. – T.80, No.9. – S.1–7.
9. Hartmann L.E., Lattinger J.M. Exact solution of the integral equation for the anomalous skin effect and cyclotron resonance in metals // Physical Review. – 1966. – Vol.151, No.2. – P.430–433.
10. Gohfel'd V.M., Kaganov M.I., Ljubarskij G.Ja. Anomal'noe proniknovenie prodol'nogo peremennogo elektricheskogo polja v vyrozhdennuju plazmu pri proizvol'nom parametre zerkal'nosti // ZhETF. – 1987. – T.92, No.2. – S.523–530.
11. Latyshev A.V., Jushkanov A.A. Analiticheskoe reshenie zadachi o skin-effekte pri proizvol'nom koefficiente akkomodacii tangencial'nogo impul'sa elektronov // ZhTF. – 2000. – T.70, No.8. – S.1–7.
12. Kondratenko A.N., Miroshnichenko V.I. Kineticheskaja teorija prohozhdenija elektromagnitnyh voln cherez plazmennij sloj // ZhTF. – 1965. – T.35, No.12. – S.2154–2159; ZhTF. – 1966. – T.36, No.1. – S.25–32.
13. Miroshnichenko V.I., Ostroushko V.M. Vidbyttja pohiloyi elektromagnitnoyi hvyli vid rizkoyi mezhi plazmy v umovah anomal'nogo skin-effektu pry zmishanomu vidbytti elektroniv vid mezhi // UFZh. – 2002. – T.47, No.2. – S.147–153.
14. Silin V.P., Ruhadze A.A. Elektromagnitnye svojstva plazmy i plazmopodobnyh sred. – M.: Gosatomizdat, 1961. - 244s.
15. Miroshnichenko V.I. Elektromagnitnye svojstva poluogranichennoj plazmy pri diffuznom otrazhenii Elektronov ot granicy // ZhTF. – 1966. – T.36, No.6. – S.1008–1016.
16. Kurilko V.I., Popov V.A. K kineticheskoi teorii vzbuzhdenija prodol'nyh voln v ogranichennoj plazme // ZhTF. – 1966. – T.36, No.3. – S.466–469.
17. Smirnov V.I. Kurs Vysshej matematiki. T.4, Ch.1. – M.: Nauka, 1974. - 336s.

PACS: 29.17.+w; 41.75.Lx

TRANSFORMATION RATIO AT PLASMA WAKEFIELD EXCITATION BY LONG ELECTRON BUNCH WITH SHAPING OF ITS CHARGE ACCORDING COSINE

V.I. Maslov, I.N. Onishchenko, I.P. Yarovaya*

NSC Kharkov Institute of Physics & Technology

61108 Kharkov, Ukraine, str. Academichna 1

**V.N. Karazin Kharkov National University*

Kharkov, 61022, Ukraine, sq. Svobody 4

vmaslov@kipt.kharkov.ua

Received October 12, 2014

Possibility of increase of the transformation ratio at plasma wakefield excitation by long relativistic electron bunch, which charge is shaped according to cosine, with purpose to provide the absence of oscillating (on length of bunch) decelerating wakefield, usually attainable, using bunch - precursor, is considered. Length of bunch is selected more larger than wavelength. It is shown analytically that at the choice of charge shaping of long bunch according to cosine distribution one can do without a bunch – precursor to eliminate oscillating decelerating wakefield. Thus the transformation ratio is just in one and a half times less than in the case with a precursor.

KEY WORDS: plasma wakefield, transformation ratio, relativistic electron bunch

КОЭФФИЦИЕНТ ТРАНСФОРМАЦИИ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ КИЛЬВАТЕРНОГО ПОЛЯ В ПЛАЗМЕ ДЛИННЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ СГУСТКОМ С ПРОФИЛИРОВАНИЕМ ЕГО ЗАРЯДА ПО КОСИНУСУ

В.И. Маслов, И.Н. Онищенко, И.П. Яровая*

ННЦ Харьковский физико – технический институт

61108 Харьков, Украина, ул. Академическая 1

** Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина*

61022, Харьков, Украина, м. Свободы, 4

Рассматривается возможность увеличения коэффициента трансформации при возбуждении кильватерного поля в плазме профилированным по косинусу длинным релятивистским электронным сгустком с целью обеспечить отсутствие осциллирующего тормозящего кильватерного поля на длине сгустка, обычно достигаемое с использованием сгустка – предвестника. Длина сгустка выбирается значительно большей длины волны. Аналитически показано, что при выборе закона профилирования заряда длинного сгустка по распределению косинуса для устранения осциллирующего тормозящего кильватерного поля можно обойтись без сгустка – предвестника. При этом коэффициент трансформации всего лишь в полтора раза меньше, чем в случае с предвестником.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: кильватерное поле, коэффициент трансформации, релятивистский электронный сгусток

КОЕФІЦІЄНТ ТРАНСФОРМАЦІЇ ПРИ ЗБУДЖЕННІ КИЛЬВАТЕРНОГО ПОЛЯ В ПЛАЗМІ ДОВГИМ ЕЛЕКТРОННИМ ЗГУСТКОМ З ПРОФІЛЮВАННЯМ ЙОГО ЗАРЯДУ ЗА КОСІНУСОМ

В.І. Маслов, І.М. Онищенко, І.П. Ярова*

ННЦ Харківський фізико-технічний інститут

61108, Харків, Україна, вул. Академічна, 1

** Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна*

61022, Харків, Україна, м. Свободи, 4

Розглядається можливість збільшення коефіцієнта трансформації при збудженні кильватерного поля в плазмі профільованим по косинусу довгим релятивістським електронним згустком з метою забезпечити відсутність осцилюючого гальмуючого кильватерного поля на довжині згустку, що зазвичай досягається з використанням згустку - передвісника. Довжина згустку вибирається значно більшої довжини хвилі. Аналітично показано, що при виборі закону профілювання заряду довгого згустку по розподілу косинуса для усунення осцилюючого гальмуючого кильватерного поля можна обійтися без згустку - передвісника. При цьому коефіцієнт трансформації усього лише в півтора рази менше, ніж у випадку з передвісником.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: кильватерне поле, коефіцієнт трансформації, релятивістський електронний згусток

The transformation ratio TR , defined approximately as ratio $TR = E_2/E_1$ of the wakefield E_2 , which is excited in plasma by driver-bunch, to the field E_1 , in which an electron bunch is decelerated, determines the maximal energy ε_{ac} , to which the electrons are accelerated in the excited wakefield, for some energy of electron driver-bunch ε_{dr} (see [1-12]). Surely that $\varepsilon_{ac} \gg \varepsilon_{dr}$, if $TR \gg 1$. The large transformation ratio has been achieved at the linear driver-bunch shaping with the use of bunch-precursor before driver-bunch [3, 4]. This rectangular bunch-precursor of a small charge and of length, equal to one fourth of wavelength $\lambda/4$, is injected before the driver-bunch. Here $\lambda = 2\pi/k = 2\pi V_b/\omega_{pe}$, V_b is the velocity of the driver-bunch, ω_{pe} is the electron plasma frequency. Because bunch-precursor is technologically difficult in experiments to prepare and place before driver-bunch, and natural in experiment longitudinal electron distribution is Gaussian, and cosine distribution is closed to Gaussian, we consider cosine distribution. We show

analytically that approximately similar, as in [3, 4], transformation ratio can be derived simpler: at the use of driver-bunch, the charge of which is shaped along bunch accordingly to the shortened bell-shaped distribution (accordingly to the shortened half-cosine (Fig. 2 and (9)). The use of long electron bunch, shaped accordingly to half-cosine, has been discussed in [5].

The bunch length L is selected to be much more than wavelength $L \gg \lambda$ as in [3-5]. We show that the decelerating field in the area of the driver-bunch location is small and poorly inhomogeneous. The large transformation ratio $TR=4N$ is achieved in the approximation of a given current of bunch, more precisely in the approximation of non-deformable bunch, $N \gg 1$ is the number of wavelengths on the length of driver-bunch. Optimal shortening of half-bell-shaped distribution is considered. Charge of this optimal bunch is shaped so that it is distributed accordingly to shortened on both-sides half-bell-shaped distribution (Fig. 2 and (9)).

We consider wakefield distribution in one-dimensional approximation, or more exactly wakefield distribution along axis without specifying the transverse structure of wakefield. The purpose of this paper is investigation of the possibility of the use of long driver-bunch of relativistic electrons, charge of which is shaped accordingly to half-cosine (see Fig. 1 and (1)) for achievement of the large transformation ratio at electron acceleration by wakefield, excited by this driver-bunch in plasma.

TRANSFORMATION RATIO IN THE CASE OF LONG HALF-BELL-SHAPED DISTRIBUTION OF ELECTRONS



Fig. 1. The density distribution of bunch, shaped accordingly to half-bell-shaped distribution

We consider at first the current distribution of bunch electrons $I(t)$ accordingly (similar to [5]) to half-bell-shaped distribution (Fig. 1)

$$I(t) = \frac{I_0}{2} \left[1 - \cos\left(\frac{\pi\xi}{L}\right) \right], \quad 0 < \xi < L, \quad (1)$$

where $\xi = z - V_b t$. One can see that the current I and density n_b of relativistic electrons equal zero (maximum) on the first (back) front of the driver-bunch.

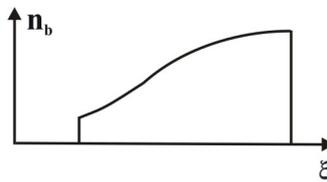


Fig. 2. The distribution of electron bunch density, shaped accordingly to the shortened on both-sides long half-bell-shaped distribution of electrons

Here I_0 is the current, corresponding to the linear density of charge n_{b0} . For analytical calculation of longitudinal on-axis electric wakefield, excited by long bunch, the charge of which is distributed accordingly to half-bell-shaped distribution, we use the expression, derived in [13], for longitudinal wakefield, excited by "point" bunch. Using this expression and integrating along the driver-bunch one can derive that this longitudinal wakefield E_z is proportional into the driver-bunch to (Fig. 3)

$$E_z(\xi) \propto I_0 \left(\frac{\lambda}{4L}\right) \left[1 - \left(\frac{\lambda}{2L}\right)^2 \right]^{-1} \left[\left(\frac{\lambda}{2L}\right) \sin(k\xi) + \sin\left(\frac{\xi\pi}{L}\right) \right]. \quad (2)$$

One can see that the field equals zero $E_z=0$ on the first front of the driver-bunch $\xi=0$ and approximately equals zero $E_z \approx 0$, in approximation $L \gg \lambda$ neglecting the first term in (2), on the back front of the driver-bunch $\xi=L$. The maximal decelerating wakefield into the bunch is small and at $\xi=L/2$ proportional to

$$E_z^{(\max)}(\xi) \propto I_0 \left(\frac{\lambda}{4L}\right) \left[1 - \left(\frac{\lambda}{2L}\right)^2 \right]^{-1}. \quad (3)$$

Using the expression, derived in [13], for longitudinal wakefield, excited by "point" bunch, and integrating along the driver-bunch one can derive that the wakefield after $\xi > L$ the bunch is proportional to (Fig. 3)

$$E_z(\xi) \propto I_0 \left[1 - \left(\frac{\lambda}{2L}\right)^2 \right]^{-1} \left[\left(\frac{\lambda^2}{8L^2}\right) \sin(k\xi) + \left(1 - \frac{\lambda^2}{8L^2}\right) \sin(k(\xi - L)) \right].$$

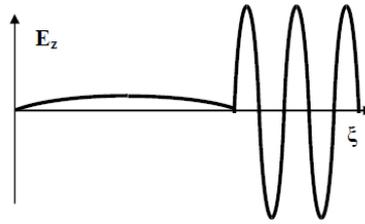


Fig. 3. The distribution of longitudinal on-axis electric wakefield, excited by long bunch, the charge of which is distributed accordingly to half-bell-shaped distribution, and corresponding to (4) and (2) in approximation $L \gg \lambda$ neglecting the first term (2)

For $L/\lambda=p, p=1, 2, \dots$ we derive from the last expression

$$E_z(\xi) \propto I_0 \left[1 - \left(\frac{\lambda}{2L} \right)^2 \right]^{-1} \sin(k\xi). \quad (4)$$

Thus, the amplitude of wakefield after $\xi > L$ the shaped bunch is proportional to $I_0 \left[1 - (\lambda/2L)^2 \right]^{-1}$. And the transformation ratio approximately at $L \gg \lambda$ equals

$$TR = \frac{4L}{\lambda}. \quad (5)$$

It is less in 1.57 times than the maximal known transformation ratio $2\pi L/\lambda$ in the case of triangle-bunch with a precursor [3, 4]. However it is more in 1.27 times, than the transformation ratio $\pi L/\lambda$ in the case of triangle-bunch without a precursor.

THE WAKEFIELD DISTRIBUTION IN THE CASE OF SHORTENED HALF-BELL-SHAPED LONG DISTRIBUTION OF ELECTRONS

We have shown that the field approximately equals zero $E_z \approx 0$ at the end of long bunch $\xi=L$, where the electron density of bunch is maximal. Hence these electrons do not excite the wakefield. Then it is useful to shorten the long half-bell-shaped distribution. We consider following distribution of electron current $I(t)$

$$I(t) = \frac{I_0}{2} \left[1 - \cos\left(\frac{\pi\xi}{L}\right) \right], \quad 0 < \xi < X, \quad X < L. \quad (6)$$

One can derive similar to (2) that the longitudinal on-axis electric wakefield into the bunch is proportional to

$$E_z(\xi) \propto \left(\frac{I_0}{2}\right) \left(\frac{\lambda}{2L}\right) \left[1 - \left(\frac{\lambda}{2L}\right)^2 \right]^{-1} \left[\left(\frac{\lambda}{2L}\right) \sin(k\xi) + \sin\left(\frac{\xi\pi}{L}\right) \right]. \quad (7)$$

The field equals zero $E_z=0$ at $\xi=0$ and does not equal zero $E_z \neq 0$ at $\xi=X$, because $X < L$. The maximal decelerating field equals (3).

One can derive similar to (4) that the wakefield after the bunch $\xi > X$ is proportional to

$$E_z(\xi) \propto -\left(\frac{I_0}{2}\right) \left(\frac{k}{2}\right) \left\{ \frac{2}{k} \left[\sin(k\xi) - \sin\left(k\xi - \frac{2\pi X}{\lambda}\right) \right] + \left(-\frac{\pi}{L} + k\right)^{-1} \left[\sin\left(k\xi + \frac{\pi X}{L} - \frac{2\pi X}{\lambda}\right) - \sin(k\xi) \right] - \left(\frac{\pi}{L} + k\right)^{-1} \left[\sin(k\xi) + \sin\left(k\xi - \frac{\pi X}{L} - \frac{2\pi X}{\lambda}\right) \right] \right\}. \quad (8)$$

THE WAKEFIELD DISTRIBUTION IN THE CASE OF SHORTENED ON BOTH-SIDES LONG HALF-BELL-SHAPED DISTRIBUTION OF ELECTRONS

We consider the following electron current distribution $I(t)$

$$I(t) = \frac{I_0}{2} \left[1 - \cos\left(\frac{\pi\xi}{L}\right) \right], \quad Y < \xi < X, \quad X < L, \quad Y > 0. \quad (9)$$

It corresponds to shortened on both-sides long half-bell-shaped distribution of electrons. Thus shortening from one side is performed more, than on a half. I.e. the distribution is a trapezoid with smooth one side (see Fig. 2).

One can derive that the wakefield into the bunch is proportional to

$$E_z(\xi) \propto \left(\frac{I_0}{2}\right) \left(\frac{k}{2}\right) \left(\frac{\pi}{L} + k\right)^{-1} \left(-\frac{\pi}{L} + k\right)^{-1} \left\{ \frac{2}{k} \left(\frac{\pi}{L} + k\right) \left(-\frac{\pi}{L} + k\right) \sin[k(\xi - Y)] + \frac{2\pi}{L} \sin\left(\frac{\xi\pi}{L}\right) - \left(\frac{\pi}{L} + k\right) \sin\left(k\xi - kY + \frac{\pi Y}{L}\right) - \left(-\frac{\pi}{L} + k\right) \sin\left(k\xi - kY - \frac{\pi Y}{L}\right) \right\}.$$

At $Y \approx k^{-1} \ll L$ we have approximately

$$E_z(\xi) \propto \left(\frac{I_0}{2}\right) \left(\frac{\lambda}{2L}\right) \left\{ -\left(\frac{\lambda}{2L}\right) \sin[k(\xi - Y)] + \sin\left(\frac{\xi\pi}{L}\right) \right\}. \quad (10)$$

One can see that the oscillating field does not exceed the non-oscillating one and phase of oscillating field has been changed in comparison with phase of oscillating field in (2).

CONCLUSIONS

So, it has been shown analytically that at the use of charge shaping of long driver-bunch accordingly to the shortened half-cosine distribution one can do without a bunch – precursor to eliminate oscillating decelerating wakefield. Thus the transformation ratio is only in one and a half times less, than in the case of linear shaping with a bunch-precursor.

REFERENCES

1. Ruth R.D., Chao A.W., Morton P.L., Wilson P.B. A plasma wake field accelerator // Particle Accelerator. – 1985. – Vol. 17. – P.171-189.
2. Chen P., Dawson J.M., Huff R.W., Katsouleas T.C. Acceleration of electrons by the interaction of a bunched electron beam with a plasma // Phys. Rev. Lett. – 1985. – Vol.54. – No.7. – P.693.
3. Bane, K. L. F., Chen P. and Wilson P. B. On Collinear wakefield acceleration // IEEE Transactions on Nuclear Science 32. – 1985. – No.5. – P.3524.
4. Chen P. et al. Energy Transfer in the Plasma Wake-Field Accelerator // Phys. Rev. Lett. – 1986. – Vol.56. – No.12. – P.1252.
5. Katsouleas T., Physical mechanisms in the plasma wake-field accelerator // Phys. Rev. A. – 1986. – Vol. 33. – P.2256 - 2264.
6. Laziev, E., Tsakanov V. and Vahanyan S., Electromagnetic wave generation with high transformation ratio by intense charged particle bunches // EPAC IEEE. – 1988. – P.523.
7. Nakajima K. Plasma wake-field accelerator driven by a train of multiple bunches // Particle Accelerators. – 1990. – Vol. 32. – P.209-214.
8. Balakirev V.A., Sotnikov G.V., Fainberg Ya.B. Electron acceleration in plasma by sequence of relativistic electron bunches with changed repetition frequency // Phys. Plasmas Rep. – 1996. – Vol. 22. – No.7. – P.634-637.
9. Jing C., Kanareykin A., Power J. G., Conde M., Yusof Z., Schoessow P., Gai W., Observation of Enhanced Transformer Ratio in Collinear Wakefield Acceleration // PRL. – 2007. – Vol. 98. – P.144801.
10. Jiang B., Jing C., Schoessow P., Power J., Gai W. Formation of a novel shaped bunch to enhance transformer ratio in collinear wakefield accelerators // Phys. Rev. Spec. Topics - Accelerators and Beams. – 2012. – Vol. 15. – P.011301.
11. Kallos E., Katsouleas T., Muggli P. et al. Plasma wakefield acceleration utilizing multiple electron bunches // Proceedings of PAC07, Albuquerque, New Mexico, USA. – 2007. – P.3070-3072.
12. Lotov K.V., Maslov V.I., Onishchenko I.N., Yarovaya I.P. Transformation ratio at interaction of long sequence of electron bunches with plasma // VANT. – 2011. – Vol.55. – No.3. – P.87-91.
13. Fainberg Ya., Ayzatsky M., Balakirev V. et al., Focusing of Relativistic Electron Bunches at the Wakefield Excitation in Plasma // Proceedings PAC'97. Vancouver, Canada. – 1997. – Vol. 2. – P.651-653.

PACS: 89.65.Gh

USE OF PHYSICAL KINETICS FOR STUDYING OSCILLATIONS PARAMETERS PRODUCTION LINE

V.D. Khodusov¹, O.M. Pignasty²

¹*V.N. Karazin Kharkiv National University
4 Svobody Sq., Kharkov 61022, Ukraine*

e-mail: ykhodusov@ukr.net

²*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"
61002, Kharkov, st. Frunze 21, Ukraine*

e-mail: pom7@bk.ru

Received October 1, 2014

Presents modern methods of describing the production system. Shows a consistent relationship between the object (micro level) and streaming (macro level) description of the system. Recorded in two moment approximation linearized equations for small perturbations of stream parameters of the production line and the conditions for their applicability. In the first method of Lyapunov stability criteria are defined for the parameters of the production line. Using the methods of physical kinetics investigated the dynamics of the perturbation parameters synchronized production line. Oscillation damping mechanism is shown and proved.

KEY WORDS: kinetic equation beltline, production system, PDE-model, dispersion equation, the subject of labor stability

ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДІВ ФІЗИЧНОЇ КІНЕТИКИ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ КОЛИВАНЬ ПАРАМЕТРІВ ПОТОКОЇ ЛІНІЇ

В.Д. Ходусов¹, О.М. Пігнастий²

¹*Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна,
61022, Харків, пл. Свободи 4, Україна*

²*Національний технічний університет «Харківський Політехнічний Інститут»
61002, Харків, вул. Фрунзе 21, Україна*

Викладено сучасні методи опису виробничої системи. Показана узгоджена зв'язок між предметно-технологічним (мікрорівень) і потоковим (макрорівень) описом системи. Записані в двухмоментне наближенні лінеаризовані рівняння для малих збурень потокових параметрів виробничої лінії і визначені умови їх застосовності. Отримані критерії стійкості для параметрів потокової лінії за першим методом Ляпунова. З використанням методів фізичної кінетики досліджена динаміка розвитку збурень для параметрів синхронізованою виробничої лінії. Визначений і обґрунтований механізм затухання коливань.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: кінетичне рівняння, виробнича система, потокова лінія, PDE -модель, дисперсійне рівняння, предмет праці, стійкість

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ФИЗИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КОЛЕБАНИЙ ПАРАМЕТРОВ ПОТОЧНОЙ ЛИНИИ

В.Д. Ходусов¹, О.М. Пигнастый²

¹*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
61022, Харьков, пл. Свободы 4, Украина*

²*Национальный технический университет «Харьковский Политехнический Институт»
61002, Харьков, ул. Фрунзе 21, Украина*

Изложены современные методы описания производственной системы. Показана согласованная связь между предметно-технологическим (микроуровень) и потоковым (макроуровень) описанием системы. Записаны в двухмоментном приближении линеаризованные уравнения для малых возмущений потоковых параметров производственной линии и определены условия их применимости. Получены критерии устойчивости для параметров поточной линии по первому методу Ляпунова. С использованием методов физической кинетики исследована динамика развития возмущений для параметров синхронизированной производственной линии. Определен и обоснован механизм затухания колебаний.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: кинетическое уравнение, производственная система, поточная линия, PDE -модель, дисперсионное уравнение, предмет труда, устойчивость

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Известно, что поточная линия в неравновесном состоянии характеризуется тем, что в ней из-за наличия пространственной неоднородности плотности распределения предметов труда по состояниям и асинхронной работы технологического оборудования, размещенного вдоль технологического маршрута, постоянно существуют колебания параметров [1]. Амплитуда колебаний определяет размер емкости межоперационных накопителей, необходимых для обеспечения бесперебойной работы поточной линии. Колебания параметров

тесно связаны со стохастическим характером взаимодействия предметов труда и производственного оборудования. Если величина межоперационных заделов вследствие колебаний становится равной нулю или превышает размер емкости межоперационных накопителей, то производственная линия останавливается, что является недопустимым. В связи с этим представляет практический интерес задача определения периода возникающих колебаний потоковых параметров и условия, при которых указанные колебания являются затухающими. Экспериментальная оценка периода колебаний потоковых параметров производственной линии дана в [1]. Однако, аналитические исследования зависимости периода колебаний от характерных параметров производственных линий в зарубежной и отечественной литературе отсутствуют. Это определило цель настоящей работы: а) определить критерии устойчивости параметров поточной линии; б) разработать аналитический метод расчета собственных частот колебаний параметров синхронизированных поточных линий; в) обосновать механизм возникновения колебаний потоковых параметров; г) найти условия, при которых колебания потоковых параметров синхронизированных производственных линий являются затухающими.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ

Функционирование современного предприятия с массовым выпуском продукции может быть представлено в виде стохастического процесса, в ходе которого производственная система переходит из одного состояния в другое [2]. Состояние системы определено как состояние общего числа N предметов труда производственной системы. Поведение предмета труда подчиняется определенным законам в соответствии с установленным на предприятии технологическим процессом. Состояние предмета труда описывается в фазовом пространстве состояний величинами (S_j, μ_j) , где S_j (грн) и μ_j (грн/час) соответственно сумма общих затрат и интенсивность их переноса на j -й предмет труда, $0 < j \leq N$. Состояние системы в некоторый момент времени будет определено, если определены микроскопические величины $(S_1, \mu_1; \dots; S_N, \mu_N)$, а в любой другой момент времени найдено из уравнений состояния предметов труда:

$$\frac{dS_j}{dt} = \mu_j, \quad \frac{d\mu_j}{dt} = f_j(t, S_j), \quad f(t, S_j) = \frac{[\chi]_{1\psi}(t, S_j)}{[\chi]_0(t, S_j)} \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{[\chi]_{1\psi}(t, S_j)}{[\chi]_0(t, S_j)} \right) \quad (1)$$

где $[\chi]_0(t, S)$ - плотность предметов труда по технологическому маршруту; $[\chi]_{1\psi}(t, S)$ - темп обработки предметов труда вдоль технологического маршрута оборудованием, расположенном по технологическому маршруту с плотностью $\lambda_p = \lambda_p(t, S)$. Введем нормированную функцию распределения N предметов труда $\chi(t, S, \mu)$. Разобьем фазовое пространство на такое число ячеек, чтобы размеры ячейки $\Delta\Omega = \Delta S \cdot \Delta\mu$ были много меньше характерных размеров производственной системы и в то же время содержали внутри себя большое число предметов труда. Если размеры ячейки достаточно малы, то приближенное описание будет нести в себе почти столь же подробную информацию, что и точное. В силу того, что величина $\chi(t, S, \mu) \cdot d\Omega$ представляет собой число предметов труда в бесконечно малой ячейке $\Delta\Omega$ фазового пространства (S, μ) , мы можем по изменению фазовой координаты S и фазовой скорости μ базового продукта со временем судить и об изменении самой функции $\chi(t, S, \mu)$ [3]:

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} + \frac{\partial \chi}{\partial S} \mu + \frac{\partial \chi}{\partial \mu} f(t, S) = \lambda_p(t, S) \left(\int_0^\infty \varphi(t, S, \tilde{\mu}, \mu) \tilde{\mu} \chi(t, S, \tilde{\mu}) d\tilde{\mu} - \mu \chi(t, S, \mu) \right), \quad \int_0^\infty \int_0^\infty \chi(t, S, \mu) d\mu dS = N(t). \quad (2)$$

Функции $\varphi(t, S, \tilde{\mu}, \mu)$ определяет вероятность перехода предмета труда из состояния $(S, \tilde{\mu})$ в состояние (S, μ) в результате воздействия оборудования. Инженерно-производственная функция $f(t, S)$ определяется из документооборота предприятия [4]. В большинстве интересных с практической точки зрения случаях функция $\psi[\tilde{\mu} \rightarrow \mu]$ не зависит от состояния базового продукта до испытания воздействия $\tilde{\mu}$ со стороны технологического оборудования, что приводит к упрощению интегро-дифференциального уравнения (2):

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} + \frac{\partial \chi}{\partial S} \mu + \frac{\partial \chi}{\partial \mu} f(t, S) = \lambda_{оборуд} \cdot \{\psi[\tilde{\mu} \rightarrow \mu] \cdot [\chi]_1 - \mu \cdot \chi\}, \quad \int_0^\infty \chi(t, S, \mu) d\mu = [\chi]_0, \quad \int_0^\infty \chi(t, S, \mu) \mu d\mu = [\chi]_1. \quad (3)$$

Нулевой $[\chi]_0$ и первый $[\chi]_1$ моменты функции распределения имеют простую производственную интерпретацию: заделы базовых продуктов и их темп движения вдоль технологической цепочки. С помощью моментов функции распределения предметов труда по состояниям запишем систему уравнений для макропараметров производственной поточной линии. Умножив уравнение (2) соответственно на 1, μ и проинтегрировав по всему диапазону μ , получим уравнения балансов [2]:

$$\frac{\partial[\chi]_0}{\partial t} + \frac{\partial[\chi]_1}{\partial S} = \lambda_P(t, S) \int_0^{\infty} \left(\int_0^{\infty} \varphi(t, S, \tilde{\mu}, \mu) \tilde{\mu} \chi(t, S, \tilde{\mu}) d\tilde{\mu} - \mu \chi(t, S, \mu) \right) d\mu, \quad (4)$$

$$\frac{\partial[\chi]_1}{\partial t} + \frac{\partial[\chi]_2}{\partial S} = f(S) \cdot [\chi]_0 + \lambda_P(t, S) \int_0^{\infty} \left(\int_0^{\infty} \varphi(t, S, \tilde{\mu}, \mu) \tilde{\mu} \chi(t, S, \tilde{\mu}) d\tilde{\mu} - \mu^2 \chi(t, S, \mu) \right) d\mu \quad (5)$$

Уравнения балансов (4), (5), представляющие собой уравнения заделов, темпа предметов труда вдоль технологической цепочки, незамкнуты. Возможность получить замкнутую систему уравнений основана на свойствах функции $\psi[\tilde{\mu} \rightarrow \mu]$. Для поточной линии с большим количеством предметов труда в межоперационных заделах уравнения (4), (5) принимают вид [2,3]:

$$\frac{\partial[\chi]_0}{\partial t} + \frac{\partial[\chi]_1}{\partial S} = 0, \quad \frac{\partial[\chi]_1}{\partial t} + \frac{\partial[\chi]_2}{\partial S} = f(S) \cdot [\chi]_0, \quad [\chi]_2 = [\chi]_1 \cdot \left(\frac{[\chi]_{1\psi}}{[\chi]_0} \right) \quad (6)$$

УСТОЙЧИВОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ПОТОЧНОЙ ЛИНИИ

Хорошо известно, что влияние малых возмущающих факторов на поведение производственно-сбытовой системы будет не одинаковым для различных процессов. На одни технологические процессы это влияние незначительно, так как возмущенное состояние мало отличается от невозмущенного. Напротив, на другие технологические процессы влияние возмущений сказывается весьма значительно, как бы ни были малы возмущающие воздействия. Так как возмущающие факторы всегда существуют неизбежно, то становится понятным, что задача устойчивости производственного процесса приобретает очень важное теоретическое и практическое значение [5]. Исследование устойчивости производственного процесса будем рассматривать через макропараметры поточной линии: заделы $[\chi]_0$ и темп перемещения базовых продуктов $[\chi]_1$ от одной технологической операции к другой. Под возмущающими факторами будем понимать воздействия, не учитываемые при описании производственного процесса вследствие их малости по сравнению с основными факторами, влияющими на производство и выпуск продукции. Они могут действовать как мгновенно (что сведется к малому изменению начального состояния производственной системы), так и непрерывно (что будет означать: составленные уравнения производственного процесса отличаются от истинных на некоторые малые поправочные члены, не учтенные в уравнениях производственного процесса). Пусть системе уравнений (6) для описания производственного процесса соответствует невозмущенное решение

$$[\chi]_0^* = [\chi]_0^*(t, S), \quad [\chi]_1^* = [\chi]_1^*(t, S). \quad (7)$$

Решение (7) системы уравнений (6) соответствует плановым показателям производственного процесса. Пусть наблюдаемые производственной или диспетчерской службой макровеличины: технологические заделы $[\chi]_0$ и темп движения базовых продуктов вдоль технологической цепочки $[\chi]_1$, получают случайные малые возмущения $[y]_0, [y]_1$ относительно своего невозмущенного состояния (7):

$$[y]_0 = [\chi]_0 - [\chi]_0^*, \quad [y]_1 = [\chi]_1 - [\chi]_1^*. \quad (8)$$

Линеаризуем систему уравнений (4), (15) относительно малых возмущений (8) в окрестности невозмущенного состояния (7):

$$\frac{\partial[y]_0}{\partial t} + \frac{\partial[y]_1}{\partial S} = 0, \quad \frac{\partial[y]_1}{\partial t} + \frac{\partial[y]_1}{\partial S} \cdot B_{01} + [y]_1 \cdot B_{00} + \frac{\partial[y]_0}{\partial S} \cdot B_{10} + [y]_0 \cdot B_{11} = 0, \quad (9)$$

где введены коэффициенты

$$B_{00} = \frac{[\chi]_{1\psi}}{[\chi]_0}, \quad B_{01} = \frac{\partial B_{00}}{\partial S} - \frac{\partial(f(t, S) \cdot [\chi]_0)}{\partial [\chi]_1} \Big|_0, \quad B_{10} = - \frac{[\chi]_1^* \cdot [\chi]_{1\psi}^*}{([\chi]_0^*)^2}, \quad B_{11} = - \frac{\partial}{\partial S} B_{10} - \frac{\partial(f(S) \cdot [\chi]_0)}{\partial [\chi]_0} \Big|_0. \quad (10)$$

Период существования возмущения $T_{возм}$ показателей составляет от нескольких дней до нескольких недель, в то время, как период изменения коэффициентов B_{00}, B_{01} , определяется стратегическим управлением предприятия и составляет от нескольких месяцев до нескольких лет. Последнее обстоятельство дает возможность считать, что введенные коэффициенты (10) не зависят явно от времени на протяжении периода $T_{возм}$. Изменения во времени $\Delta B_{00}, \Delta B_{01}, \Delta B_{10}, \Delta B_{11}$ за период существования возмущения $T_{возм}$ производственных показателей много меньше значений самих коэффициентов (10):

$$\frac{B_{00}}{T_{возм}} \gg \frac{\partial B_{00}}{\partial t}, \quad \frac{B_{01}}{T_{возм}} \gg \frac{\partial B_{01}}{\partial t}, \quad \frac{B_{10}}{T_{возм}} \gg \frac{\partial B_{10}}{\partial t}, \quad \frac{B_{11}}{T_{возм}} \gg \frac{\partial B_{11}}{\partial t}. \quad (11)$$

Таким образом, будем считать, что коэффициенты в уравнениях (9) зависят только от S . Разложим малые возмущения $[y]_0$, $[y]_1$ макропараметров $[\chi]_0$ и $[\chi]_1$ в ряд Фурье:

$$[y]_0 = \{y_0\}_0 + \sum_{j=1}^{\infty} \{y_0\}_j \cdot \sin[k_j \cdot S] + \sum_{j=1}^{\infty} \{y_0\}_j \cdot \cos[k_j \cdot S], \quad [y]_1 = \{y_1\}_0 + \sum_{j=1}^{\infty} \{y_1\}_j \cdot \sin[k_j \cdot S] + \sum_{j=1}^{\infty} \{y_1\}_j \cdot \cos[k_j \cdot S], \quad k_j = \frac{2 \cdot \pi \cdot j}{S_d} \quad (12)$$

где $\{y_0\}_0$, $\{y_0\}_j$, $\{y_1\}_0$, $\{y_1\}_j$, $[y]_0$, $[y]_1$ - коэффициенты разложения малых возмущений параметров производственной системы $[y]_0$, $[y]_1$ вдоль технологической цепочки производственного процесса. Подставляя в систему уравнений (9) вместо $[y]_0$, $[y]_1$ их разложение в ряд Фурье (12), получим системы уравнений для коэффициентов разложения малых возмущений $[y]_0$, $[y]_1$ параметров $[\chi]_0$ и $[\chi]_1$:

$$\frac{d\{y_0\}_0}{dt} = 0, \quad \frac{d\{y_1\}_0}{dt} + B_{01} \cdot \{y_1\}_0 + B_{11} \cdot \{y_0\}_0 = 0, \quad \frac{d\{y_0\}_j}{dt} - [y_1]_j \cdot k_j = 0, \quad \frac{d\{y_1\}_j}{dt} + \{y_1\}_j \cdot k_j = 0, \quad (13)$$

$$\frac{d\{y_1\}_j}{dt} - B_{00} \cdot [y_1]_j \cdot k_j + B_{01} \cdot \{y_1\}_j - B_{11} \cdot [y_0]_j \cdot k_j + B_{10} \cdot \{y_0\}_j = 0, \quad \frac{d\{y_1\}_j}{dt} + B_{00} \cdot \{y_1\}_j \cdot k_j + B_{01} \cdot [y_1]_j + B_{11} \cdot \{y_0\}_j \cdot k_j + B_{10} \cdot [y_0]_j = 0 \quad (14)$$

с соответствующими характеристическими уравнениями [5]

$$\mathcal{G}_0 \cdot (B_{01} + \mathcal{G}_0) = 0; \quad \mathcal{G}_j^2 + \mathcal{G}_j \cdot (B_{01} \pm i \cdot B_{00} \cdot k_j) + (k_j^2 \cdot B_{10} \mp i \cdot k_j \cdot B_{11}) = 0. \quad (15)$$

Система уравнений (13),(14) имеет характеристическое уравнение с одним нулевым корнем $\mathcal{G}_0 = 0$. Такие системы в теории устойчивости относятся к критическим случаям исследования устойчивости и требуют дополнительного внимания. Система уравнений (13),(14) относительно возмущений $[y]_0$, $[y]_1$ имеет решение:

$$\{y_0\}_0 = c\{y_0\}_0 = const, \quad \{y_1\}_0 = \exp(-B_{00} \cdot t) + \{\tilde{y}_1\}_0 \quad (16)$$

Тривиальное решение $\{y_0\}_0 = c\{y_0\}_0 = 0$, $\{y_1\}_0 = 0$ содержится в семействе решений рассмотренной системы уравнений и соответствует нулевому значению постоянной $c\{y_0\}_0 = 0$. В особом случае невозмущенное состояние устойчиво. Устойчивость при этом не будет асимптотической. Однако на практике колебания являются затухающими. Обоснование данного эффекта рассмотрено ниже.

ОБОСНОВАНИЕ ЗАТУХАНИЯ КОЛЕБАНИЙ ПАРАМЕТРОВ ПОТОЧНОЙ ЛИНИИ

Кинетическое уравнение (2) является нелинейным. Если допускается колебание потоковых параметров технологической линии с малой амплитудой, то $\chi(t, S, \mu)$ можно линеаризовать

$$\chi(t, S, \mu) = \chi_0(t, S, \mu) + \chi_1(t, S, \mu), \quad \chi_0(t, S, \mu) \gg \chi_1(t, S, \mu) \quad (17)$$

где $\chi_1 = \chi_1(t, S, \mu)$ - малое отклонение функции от установившегося равновесного невозмущенного состояния $\chi_0 = \chi_0(t, S, \mu)$. Для работающих в равновесном состоянии поточных линий с высокой концентрацией оборудования по технологическому маршруту $\lambda_P(t, S) \cdot S_d \gg 1$ кинетическое уравнений (1) имеет вид

$$\varphi_0(t, S, \mu) \cdot [\chi]_{1\psi} - \mu \cdot \chi_0(t, S, \mu) = 0, \quad f_0(t, S) = \frac{[\chi]_{1\psi}(t, S)}{[\chi_0]_0(t, S)} \cdot \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{[\chi]_{1\psi}(t, S)}{[\chi_0]_0(t, S)} \right), \quad \int_0^{\infty} \chi_0(t, S, \mu) d\mu = [\chi_0]_0(t, S), \quad N_m = \int_{S_{m-1}}^{S_m} [\chi]_0(t, S) dS$$

$$\frac{\partial \chi_0(t, S, \mu)}{\partial t} + \frac{\partial \chi_0(t, S, \mu)}{\partial S} \mu + \frac{\partial \chi_0(t, S, \mu)}{\partial \mu} f_0(t, S) = 0, \quad (18)$$

где $\varphi_0(t, S, \mu)$ представлена функцией вида [6, с.16]:

$$\varphi_0(t, S, \mu) = \frac{\beta^\nu \cdot \mu^{\nu-1} \cdot e^{-\beta\mu}}{\Gamma(\nu)}, \quad \Gamma(\nu) = \int_0^{\infty} e^{-t} \cdot t^{\nu-1} dt, \quad \nu > 2, \quad \beta > 0. \quad (19)$$

С учетом (19) для установившегося равновесного режима

$$\chi_0 = [\chi_0]_{1\psi} \frac{\beta^\nu \mu^{\nu-2} e^{-\beta\mu}}{\Gamma(\nu)}, \quad B = \frac{[\chi_0]_{1\psi}}{[\chi_0]_0} = \frac{\nu}{\beta}, \quad \lim_{\mu \rightarrow 0} \chi_0(\mu) = 0, \quad \lim_{\mu \rightarrow \infty} \chi_0(\mu) = 0. \quad (20)$$

В ходе технологической обработки перед m -тым оборудованием образуется межоперационный технологический задел в виде очереди N_m предметов труда [7, с.909-911]. Изменение плотности $[\chi]_0(t, S)$ в кинетическом уравнении (1) приводит к изменению функции распределения предметов труда по состояниям $\chi(t, S, \mu)$, что вызывает изменение плотности предметов труда $[\chi]_0(t, S)$ и, следовательно, изменение длины очереди N_m . Колебания длины очереди приводит к колебаниям функции распределения $\chi(t, S, \mu)$, и наоборот.

Рассмотрим колебания потоковых параметров производственной линии для распространенного случая синхронизации технологического оборудования [4,8,9]. При синхронизированном режиме работы поточной линии среднее время обработки предмета труда на каждой технологической операции одинаково, откуда $\frac{\partial[\chi]_{1\psi}(t,S)}{\partial S} = 0$. Для одномоментного описания [4,10]

$$\frac{\partial[\chi]_0(t,S)}{\partial t} + \frac{\partial[\chi]_{1\psi}(t,S)}{\partial S} = 0, \tag{21}$$

откуда из условия синхронизации оборудования следует $\frac{\partial[\chi]_0(t,S)}{\partial t} = 0$. Так как плотность межоперационных заделов для синхронизированной линии не меняется со временем, то поместив часть предметов труда в межоперационные страховые накопители, можно начальное распределение предметов труда вдоль технологического маршрута представить в виде равномерного распределения плотности. Линеаризуем кинетическое уравнение (2) в окрестности установившегося невозмущенного состояния $\chi_0 = \chi_0(t,S,\mu)$ (20)

$$\frac{\partial\chi_1}{\partial t} + \frac{\partial\chi_1}{\partial S} \mu - \frac{\partial\chi_0}{\partial\mu} B^3 \frac{1}{[\chi]_{1\psi}} \frac{\partial[y]_0}{\partial S} = -\lambda_P \mu \chi_1, \quad \int_0^\infty \chi_1 d\mu = [y]_0. \tag{22}$$

Поскольку (22) линейно и не содержит координат в явном виде, то искомые функции $\chi_1 = \chi_1(t,S,\mu)$ и $[y]_0 = [y]_0(t,S)$ разложим на интервале $[0, S_d]$ в ряд Фурье по координате S. Решения уравнения (22) будем искать в виде $\chi_{1j}(t,\mu)e^{ik_j S}$, $[y_j]_0(t)e^{ik_j S}$, $k_j = (2\pi j)/S_d$. Тогда

$$\frac{\partial\chi_{1j}}{\partial t} + (ik_j + \lambda_P)\chi_{1j} \mu - \frac{\partial\chi_0}{\partial\mu} B^3 \frac{1}{[\chi]_{1\psi}} ik_j [y_j]_0(t) = 0, \quad \int_0^\infty \chi_{1j}(t,\mu) d\mu = [y_j]_0(t). \tag{23}$$

Для решения уравнения (23) воспользуемся Фурье преобразованием

$$\chi_{1j}(t,\mu) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty+\sigma}^{\infty+\sigma} e^{-i\omega t} \chi_{1j\omega}(\mu) d\omega, \quad \chi_{1j\omega}(\mu) = \int_0^\infty e^{i\omega t} \chi_{1j}(t,\mu) dt, \quad [y_j]_0(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty+\sigma}^{\infty+\sigma} e^{-i\omega t} [y_{j\omega}]_0 d\omega, \quad [y_{j\omega}]_0 = \int_0^\infty e^{i\omega t} [y_j]_0(t) dt \tag{24}$$

Умножим слагаемые кинетического уравнения (24) на $e^{i\omega t}$ и проинтегрируем по времени t, получим

$$\chi_{1j\omega}(\mu) = \frac{\chi_{1j}(0,\mu) + \frac{\partial\chi_0}{\partial\mu} B^3 \frac{1}{[\chi]_{1\psi}} ik_j [y_{j\omega}]_0}{i(k_j\mu - \omega) + \lambda_P \mu}, \quad [y_{k\omega}]_0 = \frac{1}{(ik_j + \lambda_P) - B^3 \frac{ik_j}{[\chi]_{1\psi}} \int_0^\infty \frac{\partial\chi_0}{\partial\mu} \frac{d\mu}{(\mu - p/\beta)}} \int_0^\infty \frac{\chi_{1j}(0,\mu)}{(\mu - p/\beta)} d\mu, \quad p = \beta \frac{\omega(k_j + i\lambda_P)}{k_j^2 + \lambda_P^2}. \tag{25}$$

Используя (20), получим:

$$\frac{\partial\chi_0(\mu)}{\partial\mu} = \left(\frac{v-2}{\mu} - \beta \right) \chi_0(\mu). \tag{23}$$

Принимая во внимание, что [11, с.252]

$$\frac{1}{[\chi]_{1\psi}} \int_0^\infty \frac{\partial\chi_0(\mu)}{\partial\mu} \frac{d\mu}{(\mu - p/\beta)} = -\beta^3 ((v-2) - p) \frac{p^{v-3} e^{-p}}{\Gamma(v)} \ln p, \tag{24}$$

Выражение (25) запишем в виде

$$[y_{k\omega}]_0 = \frac{1}{(ik_j + \lambda_P) + v^3 ik_j ((v-2) - p) \frac{p^{v-3} e^{-p}}{\Gamma(v)} \ln p} \int_0^\infty \frac{\chi_{1j}(0,\mu)}{(\mu - p/\beta)} d\mu \tag{25}$$

Применим обратное преобразование Фурье, найдем искомые функции $\chi_1(t,S,\mu)$, $[y]_0(t,S)$. Однако, уже общие формулы (25) позволяют исследовать поведение $\chi_{1j}(t,\mu)$ и $[y_j]_0(t)$ с ростом t. Асимптотическое поведение функций при больших t определяется характером особенностей преобразования Лапласа. Функция $\chi_{1j\omega}(\mu)$ имеет такие же особенности, что и $[y_{k\omega}]_0$, и добавочный полюс $\mu\beta = p$. Рассмотрим вопрос об

особенностях функции $[y_{k\omega}]_0$. Функция $\chi_{1j}(0, \mu)$, задающая начальное возмущение, не имеет особенностей при конечных значениях μ . Тогда асимптотика интеграла (25) при больших t задается нулями уравнения

$$(ik_j + \lambda_p) + v^3 ik_j ((v-2) - p) \frac{p^{v-3} e^{-p}}{\Gamma(v)} \ln p = 0. \quad (26)$$

Для синхронизированной поточной линии $\tau_1 \approx \tau_2 \approx \dots \approx \tau_m \approx \dots \approx \tau_M \approx \tau_0$ ($N \gg M$), что позволяет длительность производственного цикла обработки партии N -деталей на M -операциях представить выражением

$$T_d \approx \sum_{m=1}^M \tau_m + \tau_M \cdot (N-1) \approx \tau_0 \cdot N. \quad (27)$$

Введем $\omega_d = 2\pi/T_d$ и $\omega_0 = 2\pi/\tau_0 = 2\pi \cdot [\chi]_{1\psi}$. При изучении поточной линии рассмотрим колебания, период которых больше времени выполнения технологической операции τ_0 и не превышает длительность производственного цикла $1 \leq \left| \frac{\omega}{\omega_d} \right| \ll T_d/\tau_0$. При этом предполагаем, что длина волны колебаний потоковых параметров $\gamma_j = 2\pi/k_j$ исследуемой линии превышает усредненную протяженность участка технологического маршрута, ограниченного одной технологической операцией и меньше протяженности всего технологического маршрута $S_d: S_d/M = 1/\lambda_p \ll \gamma_j \leq S_d$. Уравнение (26), определяющее зависимость между ω и k_j , является дисперсионным уравнением поточной линии. Используя обозначение

$$\varepsilon = \frac{k_j}{\lambda_p} = \frac{2\pi j}{S_d \lambda_p} = \frac{2\pi j}{M} \ll 2\pi, \quad [\chi_0]_0 S_d = N, \quad \lambda_p S_d = M, \quad (28)$$

дисперсионное уравнение поточной линии (18) представим в виде соотношения параметров $\varepsilon = k_j/\lambda_p$ и ω/ω_d

$$D\left(\varepsilon, \frac{\omega}{\omega_d}\right) = 1 + i\varepsilon \left(1 + v^3 (v-2-p) \frac{p^{v-3} e^{-p}}{\Gamma(v)} \ln p \right) = 0, \quad p = \frac{2\pi \cdot v}{M} \frac{\omega}{\omega_d} \frac{(\varepsilon + i)}{(\varepsilon^2 + 1)}. \quad (29)$$

Дисперсионное уравнение (29) позволяет определить частоты колебаний величины межоперационных заделов вдоль производственной линии.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис.1 и рис.2 представлено поведение действительной $\text{Re}(D)$ и мнимой $\text{Im}(D)$ составляющих функции $D\left(\varepsilon, \frac{\omega}{\omega_d}\right)$ для производственной линии ($M=400, v=3$) в диапазоне изменения параметров $1.0 \leq \text{Re}\left(\frac{\omega}{\omega_d}\right) \leq 10.0$, $(-10.0) \leq \text{Im}\left(\frac{\omega}{\omega_d}\right) \leq 10.0$ при $j=1$ ($\varepsilon=0.015$). Кривые соответствуют разным значениям $\text{Im}\left(\frac{\omega}{\omega_d}\right)$ (кривые подписаны значением данной величины). Выполненный численный анализ уравнения (29) показывает, что при большом количестве технологических операций дисперсионное уравнение не имеет корней. Это означает, что возмущения плотности распределения предметов труда вдоль технологического маршрута являются затухающими. Решение дисперсионного уравнения для диапазона значений $\varepsilon \in [0.01..3.0]$ ($v=3$) представлено на рис.2. Пусть ω_k/ω_d тот из корней дисперсионного уравнения (29), который обладает меньшей по величине положительной мнимой частью (ближайший к вещественной оси). Тогда в интеграле выражения (25) будет существен (при больших t) только вычет относительно полюса ω_k . Остальные части интеграла будут экспоненциально малы по сравнению с указанным вариантом из-за наличия в подынтегральном выражении множителя $e^{-i\omega t}$. Асимптотический закон убывания возмущения плотности межоперационных заделов дается выражением

$$[y_j]_0(t) \approx \exp(-i \text{Re } \omega_k t) \cdot \exp(-\text{Im } \omega_k t). \quad (30)$$

С течением времени возмущения плотности затухают экспоненциально с декрементом $\text{Im } \omega_k$. Оценим характерное время затухания возмущения плотности предметов труда для поточной линии Intel, содержащей $M=200$ технологических операций при длительности производственного цикла $T_d=8..12$ недель [1]. Для

$\varepsilon = \left(\frac{2\pi}{200}\right) = 0,0314$ ($\nu = 3$) с использованием результатов численных расчетов (рис.2) определяем теоретическое характерное время затухания $\tau \approx 1..2$ недели. Наблюдения, полученные с производственных линий ($M=200..400$, $\nu=3$, $\varepsilon=0.02..0.04$) по изготовлению полупроводниковой продукции Intel подтверждают численные расчеты для времени затухания колебаний плотности $[\chi]_0(t, S)$ [12]. Экспериментальные данные [12, с.445] свидетельствуют о том, что на производственной линии периодически возникают возмущения потоковых параметров продолжительностью до $\tau \approx 1..2$ недели при производственном цикле $T_d = 8..12$ недель. В заключении остановимся на свойствах функции $\chi(t, S, \mu)$. Искомая функция получается подстановкой (25) в (24). Помимо полюсов, происходящих от $[y_{k\omega}]_0$, подынтегральное выражение имеет полюс в точке $i(k_j \mu - \omega) + \lambda_P \mu = 0$. По вычету в нем находим

$$\chi_{1j}(t, \mu) \approx \exp(-\lambda_P \mu t). \quad (31)$$

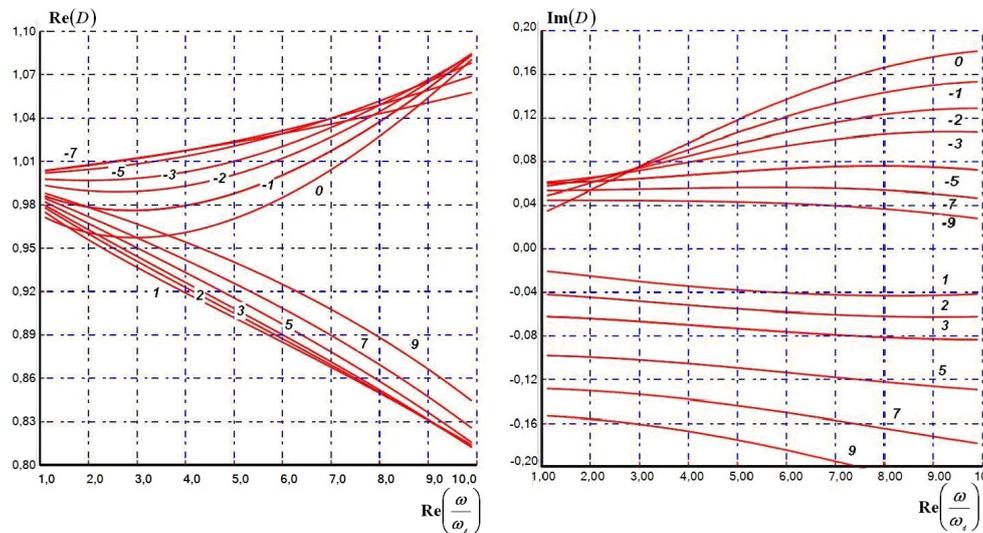


Рис.1. График функции $D\left(\varepsilon, \frac{\omega}{\omega_d}\right)$ для производственной линии ($M=400$, $\nu=3$, $j=1$)

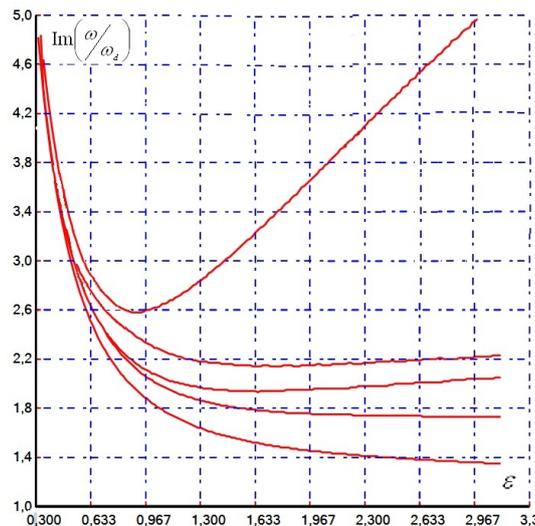


Рис. 2. Функция $\text{Im}(a/\omega_d) = f(\varepsilon)$.

Возмущение функции распределения затухает со временем. Функция $\chi_1(t, S, \mu) \approx \exp(ik_j S - ik_j \mu t - \lambda_P \mu t)$ является решением кинетического уравнения при начальном распределении $\chi_{1j}(0, \mu) \exp(ik_j S)$

$$\frac{\partial \chi_1}{\partial t} + \frac{\partial \chi_1}{\partial S} \mu = -\lambda_P \mu \chi_1, \quad \langle \tau \rangle \approx (\lambda_P \langle \mu \rangle)^{-1} \approx \frac{T_d}{M} \quad (32)$$

с характерным временем затухания возмущений $\langle \tau \rangle$ функции распределения $\chi(t, S, \mu)$.

ВЫВОДЫ

Используя первый метод Ляпунова, получены условия устойчивости параметров поточной линии, представляющие собой соотношения между величиной операционных заделов и темпом движения предметов труда от одной технологической операции к другой операции вдоль технологического процесса. Условия устойчивости для параметров, характеризующих функционирования поточной линии, определяются условиями синхронизации производительности технологических участков. Показано, что в рассмотренном приближении устойчивость не является асимптотической. Для дальнейшего исследования устойчивости потоковых параметров применены методы физической кинетики. С использованием данного подхода для синхронизированной производственной линии детально исследованы колебания параметров поточной линии и теоретически обосновано их затухание. Получено и численно решено дисперсионное уравнение. Подтверждено с помощью численных расчетов, что для синхронизированных производственных поточных линий, экспериментально исследованных в работе [12], характерное время существования малых возмущений плотности распределения предметов труда вдоль технологического маршрута составляет $\tau \approx 1..2$ недели при длительности производственного цикла $T_d = 8..12$ недель.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ambruster D., Ringhofer C. Continuous models for production flows. In Proceedings of the 2004 American Control Conference, T- J. Jo – Boston, MA, USA. – 2004. – P. 4589-4594.
2. Demuckij V.P., Pignastaya V.S., Pignastyj O.M. Stohasticheskoe opisanie ekonomiko-proizvodstvennyh sistem s massovym vypuskom produkci // Dopovidi Nacional'noyi akademiyi nauk Ukrayini. – Kyiv: Vidavnychij dim «Akademperiodika». – 2005. – No.7. – S.66-71.
3. Pignastyj O.M. Statisticheskaja teorija proizvodstvennyh sistem. – Kh.: KhNU, 2007. – 388 s.
4. Pignastyj O.M. Inzhenerno-proizvodstvennaja funkcija predpriyatiya s serijnym ili massovym vypuskom produkci // Voprosy proektirovaniya i proizvodstva konstrukcij letatel'nyh apparatov. – Khar'kov: NAKU. – 2005. – No.42(3). – S.111-117.
5. Demuckij V. P., Pignastyj O.M. Voprosy ustojchivosti makroskopicheskikh parametrov tehnologicheskikh processov massovogo proizvodstva // Dopovidi Nacional'noyi akademiyi nauk Ukrayini. – Kyiv: Vidavnychij dim «Akademperiodika». – 2006. – No.3. – S. 63-67.
6. Zhang L. System-theoretic properties of Production Lines. A dissertation submitted the degree of Doctor of Philosophy (Electrical Engineering: Systems). – Michigan, 2009. – P. 289.
7. Ambruster D., Degond P., Ringhofer C. A model for the dynamics of large queuing networks and supply chains // SIAM Journal on Applied Mathematics. – 2006. – Vol.83. – P. 896–920.
8. Berg R., Lefeber E., Rooda K. Modelling and Control of a Manufacturing Flow Line using Partial Differential Equations // IEEE Transactions on Control Systems Technology. – 2008. – Vol.16. – No.1. – P.130-136.
9. Ambruster D., Ringhofer C. Continuous models for production flows / Proceedings of the 2004 American Control Conference., T- J. Jo – Boston, MA, USA, 2004. – P. 4589-4594.
10. Ambruster D., Marthaler D., Ringhofer C. Kinetic and fluid model hierarchies for supply chains supporting policy attributes. Bulletin of the Institute of Mathematics // Academica Sinica. – 2006. – Vol.66. – P.896 – 920.
11. Evgrafov M.A., Bezhanov K.A., Sidorov Ju.V., Fedorjuk M.V., Shabunin M.I. Sbornik zadach po teorii analiticheskikh funkcij. – M.: Nauka, 1972. – 416с.
12. Tian F., Willems S., Kempf K. An iterative approach to item-level tactical production and inventory planning. // International Journal of Production Economics. – 2011. – Vol. 33. – P. 439-450.

PACS: 61.05.cf, 87.14.E-, 87.14.em, 87.15.bk, 87.19.xr.

SMALL ANGLE X-RAY SCATTERING STUDY OF INSULIN FIBRILS

M.V. Romanova¹, I.L. Maliyov¹, M.S. Girych¹, E.A. Vus¹, D.I. Svergun², Al. Kikhney²,
C. Jeffries²

¹*Department of Nuclear and Medical Physics, V.N. Karazin Kharkiv National University
4 Svobody Sq., Kharkov, 61022, Ukraine;*

²*European Molecular Biology Laboratory (EMBL)
Hamburg Outstation, Notkestrasse 85, D22603 Hamburg, Germany.*

e-mail: romanova-mari@mail.ru

Received August 13, 2014

The small-angle X-ray scattering technique was employed to determine low-resolution 3D structure of insulin amyloid fibrils. This object is of particular interest since amyloid deposits of insulin causes insulin injection amyloidosis. Structural characterization of amyloid fibrils as a particular class of linear highly ordered protein aggregates is of utmost importance for deeper understanding of the molecular etiology of conformational diseases and development of effective therapeutic strategies. The small-angle X-ray scattering pattern analysis showed that the maximum dimension of the insulin fibril cross-section reaches 24 ± 2.4 nm, while gyration radius of the cross-section is about 6 nm.

KEY WORDS: amyloid fibrils, insulin, small angle X-ray scattering, Thioflavin T

ВИВЧЕННЯ ФІБРИЛ ІНСУЛІНУ МЕТОДОМ МАЛОКУТОВОГО РЕНТГЕНІВСЬКОГО РОЗСІЯННЯ

М.В. Романова¹, І.Л. Малійов¹, М.С. Гірич¹, К.О. Вус¹, Д.І. Свергун², О. Кіхней², С. Джеффріс²

¹*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
пл. Свободи, 4, Харків 61022, Україна*

²*Європейська лабораторія молекулярної біології
Ноткештрассе 85, Гамбург D22603, Німеччина*

Метод малокутового розсіяння був застосований для визначення 3D структури низкої роздільної здатності амілоїдних фібрил інсуліну. Інтерес до даного об'єкту обумовлений здатністю амілоїдних депозитів інсуліну викликати інсулін-опосередкований ін'єкційний амілоїдоз. Дослідження структурної організації амілоїдних фібрил, особливого класу лінійних високопорядкованих білкових агрегатів, виключно важливе для більш глибокого розуміння молекулярної етіології конформаційних хвороб та створення ефективних терапевтичних стратегій. Аналіз паттернів малокутового розсіяння показав, що максимальний розмір перерізу фібрил інсуліну сягає $24 \pm 2,4$ нм, а радіус обертання перерізу складає близько 6 нм.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: амілоїдні фібрили, інсулін, малокутове рентгенівське розсіяння, тіофлавін Т

ИЗУЧЕНИЕ ФИБРИЛЛ ИНСУЛИНА МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

М.В. Романова¹, І.Л. Малійов¹, М.С. Гірич¹, Е.А. Вус¹, Д.І. Свергун², О. Кіхней², С. Джеффріс²

¹*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
пл. Свободы, 4, Харьков 61022, Украина*

²*Европейская лаборатория молекулярной биологии
Ноткештрассе 85, Гамбург D22603, Германия*

Метод малого углового рассеяния был применен для определения 3D структуры низкого разрешения амилоидных фибрилл инсулина. Интерес к данному объекту связан со способностью амилоидных отложений инсулина вызывать инсулин-опосредованный инъекционный амилоидоз. Исследование структурной организации амилоидных фибрилл, особого класса линейных высокоупорядоченных белковых агрегатов, исключительно важно для более глубокого понимания молекулярной этиологии конформационных болезней и создания эффективных терапевтических стратегий. Анализ паттернов малоуглового рассеяния показал, что максимальный размер сечения фибрилл инсулина достигает $24 \pm 2,4$ нм, а радиус вращения сечения составляет около 6 нм.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: амилоидные фибриллы, инсулин, малоугловое рентгеновское рассеяние, тіофлавін Т

One of the most interesting properties of polypeptide chain involves its ability to one-dimensional crystallization with the formation of highly ordered insoluble assemblies (amyloid fibrils). These specific linear aggregates are currently associated with a number of conformational disorders, such as Alzheimer's, Parkinson's, Huntington's diseases, type II diabetes, rheumatoid arthritis, spongiform encephalopathy, systemic amyloidosis, etc.[1–3]. The biophysicists operate with a modern definition of amyloid fibrils, in which twisted and unbranched fibers typically have a diameter of about 10 nm and highly variable lengths up to several microns[4–6]. The protofilaments are characterized by a core cross β -sheet structure in which continuous β -sheets run along the fibril axis and are formed from β -strands stacked by hydrogen bonds in the direction perpendicular to the long axis of the fibril [7,9]. Such a β -sheet structure produces a typical high resolution X-ray patterns with meridional reflection at 0.47 nm corresponding to the main chain spacing and a broader equatorial reflection at 0.8–0.12 nm determined by the side chain spacing [6,10,11]. The structural similarity of amyloid fibrils and their common features, *viz.* yellow-green birefringence on the association

with specific dye Congo red and intense fluorescence on the binding to most prominent amyloid marker Thioflavin T suggest a common mechanism of fibrillization process [7,12].

Small-angle X-ray scattering (SAXS) is a structural method providing information about low resolution shape of macromolecules in solution. This method enables researchers to investigate biological samples in a nearly physiological environment and to analyze structural changes of biomacromolecules in response to variations of external conditions in the absence of their crystals [13,14]. SAXS is applicable to native particles in solution and is particularly suitable for the study of less structured systems. Importantly, SAXS can be applied to macromolecules possessing inherent flexibility, that are difficult to crystallize and their high resolution structure cannot be determined by Macromolecular X-ray Crystallography (MX). SAXS is often used as a complimentary tool for high resolution techniques, such as MX and Nuclear Magnetic Resonance (NMR), in particular, the methods have been developed to generate probable configurations of missing fragments in the incomplete high-resolution structures based on the solution SAXS patterns from the full length proteins, and they were successfully employed in practice [15-17].

In a typical scattering experiment the dissolved macromolecules are exposed to a collimated X-ray (SAXS) or neutron (SANS) beam and the scattered intensity $I(s)$ is recorded by the detector. The experiments on macromolecules in solutions involve separate measurements of the scattering from the solution and the solvent. For dilute solutions (concentrations in mM range) the particles are chaotically distributed leading to isotropic intensity depending only on the scattering angle 2θ between the incident and scattered beam. For monodisperse solutions, the intensity $I(s)$ obtained after subtraction of the separately measured solvent scattering is proportional to the scattering from a single particle averaged over all orientations [18]. To characterize the space of the object and estimate overall sizes of the object, the $p(r)$ distance distribution function, corresponding to the distribution of distances between volume elements inside the particle is often used. $I(s)$ is related to $p(r)$ through Fourier transformation:

$$p(r) = \frac{r^2}{2\pi^2} \int_0^\infty s^2 I(s) \frac{\sin sr}{sr} ds; \quad I(s) = 4\pi \int_0^{Dmax} p(r) \frac{\sin sr}{sr} dr. \quad (1)$$

In principle, the distance distribution function $p(r)$ contains the same information as the scattering intensity $I(s)$, but the real space representation is more intuitive and allows the immediate evaluation of the largest particle dimensions by visual assay of $p(r)$ [19].

Polypeptide hormone insulin is the most studied protein which is known to form fibrils at physiological conditions and *in vitro*, this fact making it a convenient model for the fibrillation investigations. Despite the growing body of research in this field, the absolute molecular mechanism of the fibrillation process is remain to be unexplained and more in depth knowledge of the structure of insulin amyloid fibrils is essential for understanding the mechanism involved in the formation of intracellular deposits, which causes insulin injection amyloidosis disease.

The goal of the present study was to gain insight into the structure of insulin mature fibrils. In the first part of work we studied the growth of insulin fibrils by fluorescent method. The formation of fibrils was confirmed by Thioflavin T assay. For structure determination SAXS technique was used for different protein concentrations. The structure investigations of insulin fibrils could not only help to understand the insulin-related disorders, but may also give a hint for developing of anti-amyloidogenic agents in general.

MATERIAL AND METHODS

SAXS data processing and analysis

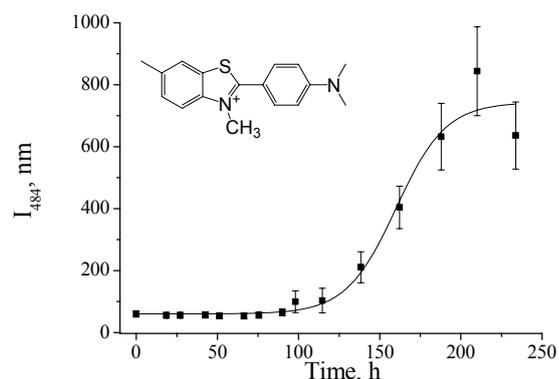


Fig. 1. Fluorescence intensity of Thioflavin T as a function of time. Shown in inset is the structural formula of ThT.

The data processing steps were performed using the program package “PRIMUS” [20]. The pair distribution function $p(r)$ was computed using the indirect transform package “GNOM” [21].

Fibril formation and fluorescence studies

Bovine insulin (Ins) fibrillization was induced by continuous shaking of the proteins (10 mg/ml) for 10 days at 37 degrees, pH 1.6. The process of fibril formation was monitored by Thioflavin T (ThT) assay (Fig. 1). Fluorescence

Synchrotron radiation X-ray scattering data were collected from four solute concentrations of the fibrillar insulin in the range 0.3 to 2.0 mg/ml in glycine buffer on the “P12” camera of the European Molecular Biology Laboratory (EMBL) on storage ring “PETRA III” at Deutsches Elektronen Synchrotron (DESY), Hamburg, Germany). The data were collected using a photon counting Pilatus 2M detector at a sample-detector distance of 3.1 m and a wavelength $\lambda = 0.124$ nm, the range of momentum transfer $0.06 < s < 3.5$ nm⁻¹ was covered ($s = 4\pi \sin\theta/\lambda$, where 2θ is the scattering angle). To monitor the radiation damage, 20 successive 0.05 seconds exposures of insulin solutions were compared. The data were normalized to the intensity of the transmitted beam and radially averaged; the scattering of the buffer was subtracted and the difference curves were scaled for protein concentration.

The data processing steps were performed using the

measurements were performed with a LS-55 spectrofluorimeter equipped with a magnetically stirred cuvette holder (Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield, UK). The fluorescence intensity of amyloid insulin-bound ThT proved to be 12 times higher compared to the dye emission in the presence of native protein. Furthermore, the insulin amyloid formation was confirmed by the blue shift of ThT emission maximum by ca. 8 nm compared to the dye emission maximum in the presence of native protein.

RESULTS AND DISCUSSION

The processed SAXS pattern and distance distribution functions from insulin fibrils are displayed in Fig. 2,3. The nominal resolution of the scattering data is indicated as $d=2\pi/s$. Insulin mature fibrils may be micrometers long [6,22-24] whereas for our experimental range of momentum transfer ($0.06 < s < 3.5 \text{ nm}^{-1}$) d_{max} is 100 nm, clearly, in this case only cross-sectional parameters are available and correspondingly less structural information can be obtained by SAXS.

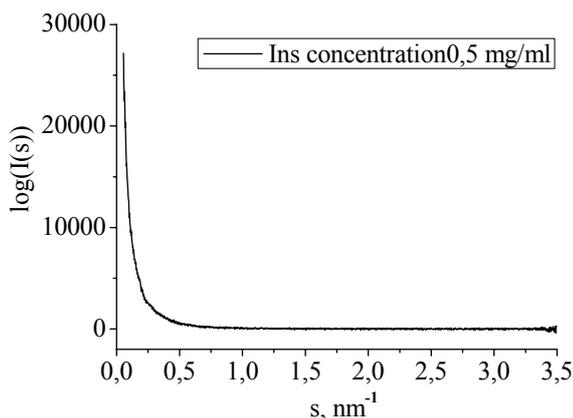


Fig.2 SAXS pattern of insulin fibrils.

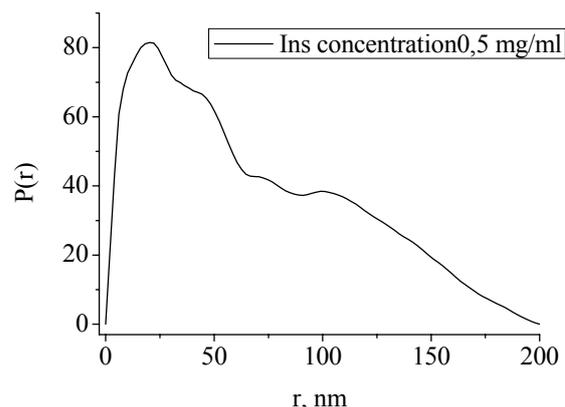


Fig.3. Distance distribution function for insulin fibrils.

Distance distribution function of cross-section is presented in Fig. 4. The scattering pattern analysis showed that the maximum dimension of the fibril cross-section is about $24 \pm 2.4 \text{ nm}$, while the radius of gyration (R_g) of the cross-section is about 6 nm. The 100 nm peak in the $p(r)$ could be interpreted as a repeating unit. One could say that cross-section can be represented as an ellipse with semiaxes 2 and 12 nm (i.e. $4 \text{ nm} \times 24 \text{ nm}$).

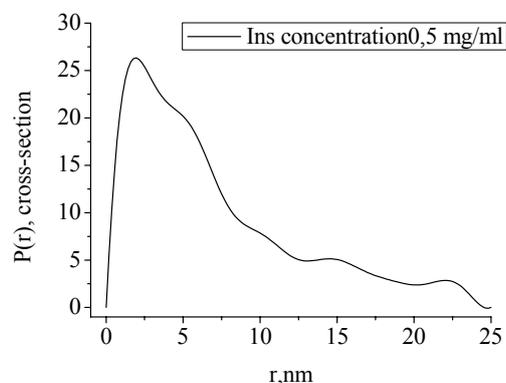


Fig.4. Distance distribution function of cross-section.

Recent Atomic Force Microscopy measurements of different fibrillar species of insulin showed mature fibrils to have a diameter of about 4 nm [25, 26]. According to the proposed model of fibril self-assembly, rodlike protofilaments interact with one another and form protofibrils, which typically consist of 2 or 3 intertwined protofilaments. Further interaction of protofibrils results in the assembly of mature fibrils. TEM studies of insulin fibrillization report fibril diameter ranging from 3 to 15 nm. In some cases, protofibrils (3 nm) are seen to bundle together in groups of 2–5 and yield mature fibrils that are 10–15 nm in diameter [27]. Based on our finding and the results reported elsewhere we assumed that insulin fibrils with a diameter 4 nm align to each other and form a ribbon like packing in the cross-section.

To summarize, SAXS data can be interpreted as follows: insulin fibrils have repeating units of 100 nm, presumably turn structure (e.g. consisting of two 50 nm motifs) with the prolate cross-section of dimension $4 \text{ nm} \times 24 \text{ nm}$, composed of six fibrils with 4nm diameter aligned together in a ribbon like manner.

REFERENCES

1. Dobson C.M. Protein folding and misfolding // Nature. – 2003. – Vol. 426. – P. 884–890.
2. Giryh M.S., Maliyov I.L., Romanova M.V., et.al. Fluorescence energy transfer study into lipid bilayer interactions of truncated apolipoprotein a-i mutants // Biophys. – 2013. – Vol. 29(1). – P. 39-50.
3. Stefani M. Protein misfolding and aggregation: new examples in medicine and biology of the dark side of the protein world // Biochim. Biophys. Acta. – 2004. –Vol. 1739. – P. 5–25.
4. Greenwald J., Riek R. Biology of Amyloid: Structure, Function, and Regulation // Structure. – 2010. – Vol. 18. – P. 1244-1260.
5. Eichner T., Radford Sh. E. A Diversity Of Assembly Mechanisms Of A Generic Amyloid Fold // Molecular Cell. – 2011. – Vol. 43. – P. 8-18.
6. Vestergaard B., Groenning M., Roessle M., et.al. A Helical Structural Nucleus Is The Primary Elongating Unit Of Insulin Amyloid Fibrils // PLoS Biology. – 2007. –Vol.5. –P. 1089-1097.
7. Adamcik J., Mezzenga R. Study of amyloid fibrils via atomic force microscopy // Current Opinion in Colloid & Interface

- Science. – 2012. – Vol. 17. – P. 369–376.
8. Jimenez J. L., Nettleton E. J., Bouchard M., et.al. The protofilament structure of insulin amyloid fibrils // PNAS. – 2002. – Vol. 99. – P. 9196–9201.
 9. Yamamoto Sh., Watarai H. Raman Optical Activity Study on Insulin Amyloid and Prefibril Intermediate // Chirality. – 2012. – Vol. 24. – P. 97–103.
 10. Berhanu W. M., Masunov A. E. Alternative Packing Modes Leading to Amyloid Polymorphism in Five Fragments Studied With Molecular Dynamics // PeptideScience. – 2011. –Vol. 98. – P. 131-144.
 11. Greenwald J., Riek R. Biology of Amyloid: Structure, Function and Regulation // Structure. –2010. – Vol.18. – P. 1244-1260.
 12. Swift B.. Examination of insulin injection sites: an unexpected finding of localized amyloidosis // Diabet. Med. – 2002. – Vol. 19. – P. 881–882.
 13. Svergun D. Advanced solution scattering data analysis methods and their applications // J. Appl. Cryst. – 2000. – Vol. 33. – P. 530-534.
 14. Svergun D. Mathematical methods in small-angle scattering data analysis // J. Appl. Cryst. – 2000. – Vol. 24. – P. 485-492.
 15. Petoukhov M. V., Eady N. A., Brown K. A., Svergun, D. I. Addition of missing loops and domains to protein models by x-ray solution scattering. // Biophys. J. – 2002. –Vol. 83. –P. 3113-3125.
 16. Garcia P. , Ucurum Z., Bucher R., et.al. Molecular insights into the self-assembly mechanism of dystrophin myotonia kinase // FASEB J. – 2006. –Vol. 20. –P. 1142-51.
 17. Durand D., Cannella D., Dubosclard V., et.al. Small-angle X-ray scattering reveals an extended organization for the autoinhibitory resting state of the p47(phox) modular protein // Biochemistry. – 2006. – Vol. 45. – P. 7185-93.
 18. Svergun D. I., Koch M.H.J. Small-angle scattering studies of biological macromolecules in solution // Rep. Prog. Phys. – 2003. – Vol. 66. – P. 1735–1782.
 19. Glatter O., Kratky O. Small Angle X-ray Scattering. Ch.1 – London: Academic Press, 1982. – 7 p.
 20. Konarev P.V., Volkov V.V., Sokolova A.V., et.al. PRIMUS – a Windows-PC based system for small-angle scattering data analysis // J. Appl. Cryst. – 2003. – Vol. 36. – P. 1277-1282.
 21. Svergun D.I. Determination of the regularization parameter in indirect-transform methods using perceptual criteria // J. Appl. Crystallogr. – 1992. – Vol. 25. – P. 495-503.
 22. Szymanska A., Hornowski T., Kozak M., Slosarek G. The SAXS and Rheological Studies of HEWL Amyloid Formation // Acta Physica Polonica. – 2008. – Vol. 114. – P. 447-454.
 23. Kun Lu, Jacob J., Thiyagarajan P., et.al. Exploiting Amyloid Fibril Lamination for Nanotube Self-Assembly // J. AM. CHEM. SOC. – 2003. – Vol. 125. – P. 6391-6393.
 24. Fitzpatrick A. W. P., Debelouchina G. T., Bayro M. J., et.al. Atomic structure and hierarchical assembly of a cross- β amyloid fibril // PNAS. – 2012. – Vol. 110. – P. 5468–5473.
 25. Khurana R., Ionescu-Zanetti C., Pope M., et.al. A General Model for Amyloid Fibril Assembly Based on Morphological Studies Using Atomic Force Microscopy // Biophysical Journal. – 2003. – Vol. 85. – P. 1135–1144.
 26. Jansen R., Dzwolak W., Winter R. Amyloidogenic Self-Assembly of Insulin Aggregates Probed by High Resolution Atomic Force Microscopy // Biophysical Journal. – 2005. – Vol. 88. – P. 1344–1353.
 27. Brange J., Andersen L., Laursen E. D., et.al. Toward understanding insulin fibrillation // J. Pharm. Sci. – 1997. – Vol. 86. – P. 517–525.

PACS: 87.14.Cc, 87.16.Dg

INTERACTION OF EUROPIUM CHELATES WITH LIPID MONOLAYERS

V. Trusova^{*}, A. Yudinsev^{*}, O. Kutsenko^{*}, O. Pakhomova^{*}, R. Volinsky^{**}, G. Gorbenko^{*},
T. Deligeorgiev[†], P. Kinnunen^{**}

^{*}Department of Biological and Medical Physics, V.N. Karazin Kharkov National University
4 Svobody Sq., Kharkov, 61022, Ukraine

^{**}Department of Biomedical Engineering and Computational Science, School of Science and Technology
Aalto University, FI-00076, Espoo, Finland

[†]Department of Applied Organic Chemistry, Faculty of Chemistry and Pharmacy
University of Sofia, Sofia 1164, Bulgaria

e-mail: valtrusova@yahoo.com

Received October 2, 2014

The ability of novel anticancer drug candidates, europium coordination complexes (EC), to penetrate the phospholipid monolayer composed of dimyristoylphosphatidylcholine (DMPC) was studied using Langmuir monolayer technique. EC were found to insert readily into the lipid monolayer with penetration extent being dependent on both drug structure and initial surface pressure of the lipid film. Evaluation of the limiting surface pressure revealed that all drugs are capable of inserting into the cellular membranes.

KEYWORDS: europium complexes; anticancer drugs; Langmuir monolayers; membrane penetration

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЕЛАТОВ ЕВРОПИЯ С ЛИПИДНЫМИ МОНОСЛОЯМИ

В Трусова^{*}, А. Юдинцев^{*}, О. Куценко^{*}, Е. Пахомова^{*}, Р. Волинский^{**}, Г. Горбенко^{*}, Т. Делигеоргиев[†], П. Киннунен^{**}

^{*}Кафедра ядерной и медицинской физики, Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
пл. Свободы 4, Харьков, 61022, Украина

^{**}Кафедра Биомедицинской Инженерии и Компьютерных Наук, Университет Аальто
FI-00076, Эспоо, Финляндия

[†]Кафедра Прикладной Органической Химии, Университет Софии
София, 1164, Болгария

С помощью метода монослоев Ленгмюра была исследована способность новых противоопухолевых препаратов, координационных комплексов европия (ККЕ), встраиваться в липидный монослой, сформированный из димиристоилфосфатидилхолина (ДМФХ). Было обнаружено, что ККЕ проникают в липидный монослой, и степень проникновения зависит как от структуры препарата, так и от начального поверхностного давления липидной пленки. Оценка критического поверхностного давления монослоя показала, что исследуемые препараты могут встраиваться в клеточные мембраны.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: комплексы европия; противоопухолевые препараты; монослой Ленгмюра; встраивание в мембрану

ВЗАЄМОДІЯ ХЕЛАТІВ ЄВРОПІУ З ЛІПІДНИМИ МОНОШАРАМИ

В Трусова^{*}, А. Юдінцев^{*}, О. Куценко^{*}, О. Пахомова^{*}, Р. Волинський^{**}, Г. Горбенко^{*}, Т. Делігеоргієв[†], П. Кіннунен^{**}

^{*}Кафедра ядерної та медичної фізики, Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна
пл. Свободи 4, Харків, 61072, Україна

^{**}Кафедра Біомедичної Інженерії та Комп'ютерних Наук, Університет Аальто
FI-00076, Еспоо, Фінляндія

[†]Кафедра Прикладної Органічної Хімії, Університет Софії
Софія, 1164, Болгарія

За допомогою методу моношарів Ленгмюра була досліджена здатність нових протипухлинних препаратів, координаційних комплексів европію (ККЄ), вбудовуватися у ліпідний моношар, сформований з димірістоїлфосфатидилхоліну (ДМФХ). Знайдено, що ККЄ проникають у ліпідний моношар, а ступінь проникнення залежить як від структури препарату, так й від начального поверхневого тиску ліпідної плівки. Оцінка критичного поверхневого тиску моношару показала, що досліджувані препарати можуть вбудовуватися у клітинні мембрани.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: комплекси европію; протипухлинні препарати; моношари Ленгмюра; вбудовування у мембрану

Interactions of pharmacological agents with cell membranes play a fundamental role in both drug activity and delivery. According to the canonical Meyer-Overton rule, membrane lipids represent the target for the pharmaceuticals, and drug potency linearly correlates with the solubility in lipid phase. The important prerequisite for attaining the necessary therapeutic effect of a drug is its entrance into cell through plasma membrane. Irrespective of the mechanism of its uptake and action, membrane permeability of pharmacological compound is crucial for its targeted delivery [1]. In view of this, thorough investigation of the molecular level interactions between the drug and lipids seems to be essential aspect of drug design. Due to extremely complex composition of cellular membranes and ambiguity of the obtained results, model membranes of defined composition represent the convenient systems for analyzing the drug-lipid interactions, especially those occurring at lipid-water interface. Among a huge variety of existing model membranes, Langmuir monolayers are prized for their homogeneity, stability and planar geometry [2,3]. In addition, a range of variables like chemical nature and packing degree of lipid molecules, temperature, pH, ionic strength, subphase

composition, etc. can be readily modulated [4]. Analysis of the surface pressure – area isotherms, kinetic curves and surface pressure changes may provide quantitative information on the drug membrane affinity and penetration ability, influence of pharmacological agents on stability and permeability of lipid monolayers, etc. [1,4-7].

In the present work Langmuir monolayer technique has been employed to explore the penetration behavior of the novel anticancer drug candidates – europium (III) tris- β -diketonates – into dimyristoylphosphatidylcholine (DMPC) lipid membranes. EC are an asymmetric Eu(III) coordination complex with acetyl acetone ligands and a 1,10 phenanthroline motif. The organic chromophores of this complex are responsible for absorbing the excitation light and transferring the energy to the lanthanide. Taking into account the high hydrophobicity of this compound and its relatively small size (approximately 11 Å) in comparison with the lipid bilayer thickness (46 Å) EC are expected to be efficiently incorporated into the lipid phase. Indeed, the ability of europium chelates to penetrate the lipid bilayer has been demonstrated in our previous works, in particular, using several fluorescent probes [8,9]. However, utilization of external fluorophores is indirect method for tracing membrane incorporation of a certain compound, which can interfere with other processes occurring in the system, for instance, specific interactions between the probe and lipid bilayer or drug molecule. Langmuir monolayer studies outlined here represent more accurate detection of EC membrane penetration, and thus may emerge more detailed picture of drug-lipid complexation.

The purpose of this work is to study the lipid-associating ability of the novel potential anticancer drugs using the Langmuir monolayer technique.

MATERIALS AND METHODS

Materials

1,2-dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DMPC) was from Avanti Polar Lipids (Alabaster, AL). Eu(III) coordination complexes defined here as V3 – V12 (Fig. 1) were synthesized at the Faculty of Pharmacy and Chemistry, University of Sofia, as described previously [10]. All other chemicals were of analytical grade and used without further purification.

Monolayer experiments

Monolayer measurements were conducted using tensiometer DeltaPi-4 (Kibron, Finland). A Teflon trough (Multiwell plate, Kibron Inc., Espoo, Finland) was filled with 1.3 ml of filtered 10 mM HEPES buffer (pH 7.4). The subphase was continuously stirred with a magnetic bar during the measurement. Monomolecular lipid film was formed by careful spreading of DMPC chloroform solution at air/buffer interface with a Hamilton syringe. Surface pressure (π) was monitored with a Wilhelmy plate attached to a computer-controlled Langmuir film balance. After stabilization of applied monolayer to the desired initial surface pressure π_0 , the drugs were injected into the subphase. All measurements were performed at ambient temperature. The increase in surface pressure ($\Delta\pi$) was monitored until the stable value was reached. $\Delta\pi$ was plotted vs. π_0 for each drug, yielding straight line with negative slope and x-axis intercept equal to limiting surface pressure.

Thermodynamics of drug penetration into lipid monolayer

The thermodynamical description of drug penetration into lipid monolayer is based on classical Gibbs adsorption isotherm. Surface pressure (Π) is defined as:

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad (1)$$

where γ_0 and γ are the liquid/vapor surface tension of pure solvent and with adsorbed surfactant, respectively. The classical surface excess of insoluble species M can be expressed as:

$$\Gamma_M = \frac{1}{A_M} \quad (2)$$

where A_M is the area per molecule of the insoluble surfactant in the monolayer.

The surface excess of the soluble surfactant, Γ_s , is approximately equal to its surface concentration, at least for species that are strongly surface active. The chemical potential and the activity of the soluble surfactant are related by $d\mu_s = RT d \ln a_s$. For very dilute solutions, activity a_s is approximately equal to the molar concentration c_s of the soluble component in the subphase solution. Therefore,

$$d\mu_s = RT d \ln c_s \quad (3)$$

For a two component system Gibbs adsorption equation takes the form:

$$d\gamma = -\Gamma_M d\mu_M - \Gamma_s d\mu_s \quad (4)$$

or taken into account Eq. (1):

$$d\Pi = \Gamma_M d\mu_M + \Gamma_s d\mu_s \quad (5)$$

Assuming the adsorbed amount of M is fixed

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial \mu_s} \right)_{\Gamma_M} = \Gamma_s + \Gamma_M \left(\frac{\partial \mu_M}{\partial \mu_s} \right)_{\Gamma_M} \quad (6)$$

Rearranging this equation results in

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial \mu_s}\right)_{\Gamma_M} = \Gamma_s \left[1 - \Gamma_M \left(\frac{\partial \mu_M}{\partial \Pi}\right)_{\Gamma_M}\right]^{-1} \quad (7)$$

Change in excess Gibbs free energy at constant temperature and pressure is

$$dG = -Ad\gamma + \mu_s dm_s + \mu_M dm_M \quad (8)$$

where A is surface area, m_s and m_M are excess moles of soluble and insoluble (monolayer forming) components, respectively. Maxwell relations can be written as:

$$\left(\frac{\partial \mu_M}{\partial \gamma}\right)_{m_M, m_s} = -\left(\frac{\partial A}{\partial m_M}\right)_{\gamma} \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_M}{\partial \Pi}\right)_{m_M, m_s} = \left(\frac{\partial A}{\partial m_M}\right)_{\gamma} = \bar{A}_M \quad (10)$$

where \bar{A}_M is defined as partial molar area of the component M. Combination of the Eqs. (7), (9) and (10) yields:

$$\Gamma_s = \frac{1}{RT} \left(\frac{A_M - \bar{A}_M}{A_M}\right) \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \ln c_s}\right)_{A_M} \quad (11)$$

RESULTS AND DISCUSSION

During the past decades lanthanide complexes are placed in the focus of increasing research efforts because of their extremely attracting photophysical properties, such as exceptionally long lifetime, large Stokes' shifts, and line-like emission [11] arising from Laporte-forbidden $f-f$ transitions in lanthanide ions [12]. These unique spectral characteristics created the necessary prerequisites for utilization of lanthanide chelates as luminescent materials [13], chemosensors [14], fluorescent labels [15], photoluminescence devices [16], etc. Moreover, lanthanides are successfully used in medicine as effective MRI contrast agents, hypophosphatemic agents for hemodialysis and palliative pharmaceuticals for osteosarcoma patients [17-20]. Recently medical applications of lanthanide complexes were expanded by introducing the newly synthesized europium compounds (EC) as novel anticancer drugs [10] (Fig. 1). Specifically, europium (III) tris- β -diketonates were shown to exhibit profound cytotoxic effect presumably arising from abundance of DNA-intercalating pharmacophore in their structure [11].

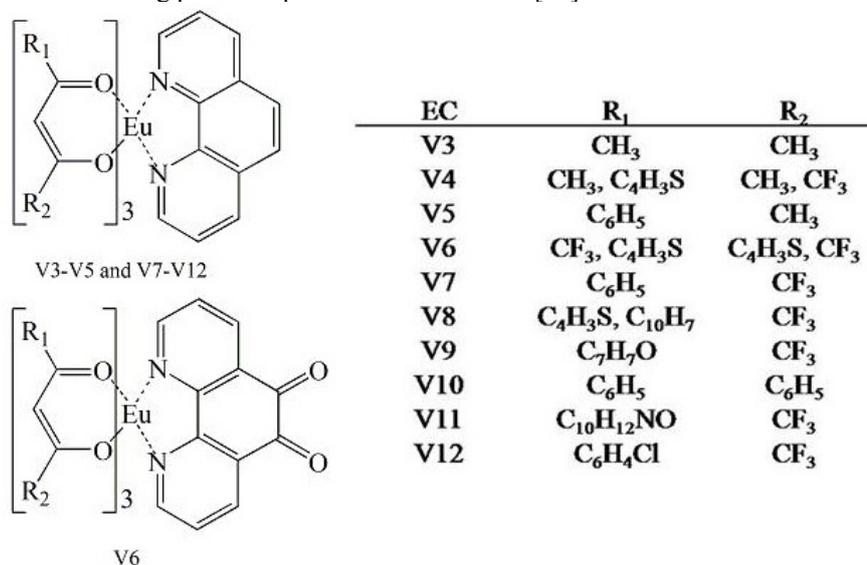


Fig. 1. Chemical structures of europium complexes

Since the main prerequisite for pharmacological action of the drug is its association with membrane lipids, in the present contribution we utilized lipid monolayer technique in attempt to get molecular-level understanding of EC therapeutical effect. The monolayer technique represents an extremely informative tool for mimicking the phenomena occurring at cellular membrane/extracellular medium interface.

Typically, compounds interacting only with monolayer surface induce minor changes in monolayer pressure. On the contrary, penetration into hydrophobic core of lipid monolayer induces profound alterations in π values. Fig. 2 shows the variation in surface pressure upon injection of EC into the subphase underneath DMPC lipid monolayer. As seen from this figure, addition of the drugs resulted in the marked increase of π value with time, indicating fast

monolayer penetration of these agents. Notably, kinetic profiles of EC penetration were found to depend on the drug structure. Specifically, for V4, V7, V8, V9 and V10, after initial increase and some fluctuations $\Delta\pi$ values reach the equilibrium, as can be judged from the plateaus attained around 11.2, 10.2, 10.8, 15.2 and 10 mN/m, respectively, indicating the termination of drug penetration. In contrast, in the case of V3, V5 – V7 and V12, $\Delta\pi$ slowly decreases after a steep increase up to the maximum values 14.5 mN/m for V3 and V6, 16 mN/m for V5 and 15.8 mN/m for V12. This effect can be explained by partial desorption of some EC molecules from the lipid monolayer [4]. Finally, in the case of V11 $\Delta\pi$ exhibited a saturation after reaching the maximum value and then showed continuous increase which may reflect the multilayer drug sorption.

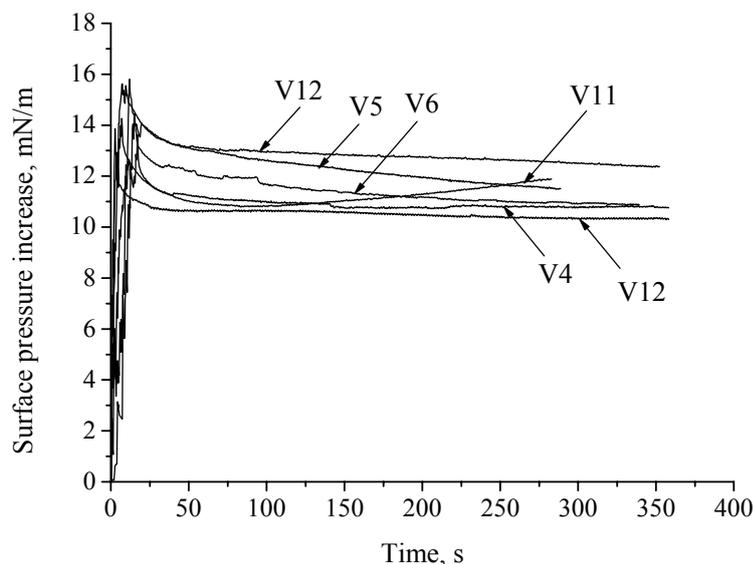


Fig. 2. Representative penetration kinetics of EC into DMPC monolayer

Of course, based on the results of monolayer experiments it is difficult to draw unambiguous conclusions on the origin of kinetic profiles observed here for EC. However, it cannot be excluded that the observed phenomena reflect modification of molecular architecture of lipid monolayer by europium complexes. Particularly, specific interactions of lanthanide molecular groups with lipid headgroups may modify hydrogen bonding network within the monolayer and destabilize it contributing positively (further increase in surface pressure, like for V11) or negatively (drug desorption from the monolayer, as was shown for V3, V5, V6 and V12) to the energy of drug-lipid complexation. However, to confirm the validity of the above assumptions, further studies are required. With the purpose to get closer to the details of drug desorption process we used linear regression model for analysis of post-penetration profiles for V3, V5, V6 and V12. The linear extrapolation of the penetration curves for these EC presented in Fig. 2 revealed that the time required for complete desorption ($\Delta\pi$ becomes zero) of the drugs from lipid monolayer is 445, 430, 470 and 475 s for V3, V5, V6 and V12, respectively. This time is considered as the time at which drug-lipid interactions are finished and monolayer re-attained its original surface pressure.

In order to obtain more detailed information about EC interactions with DMPC monolayers we examined the drug-induced changes in surface pressure as a function of π_0 . The values of $\Delta\pi$ were found to decrease upon increasing initial surface pressure (Fig. 3).

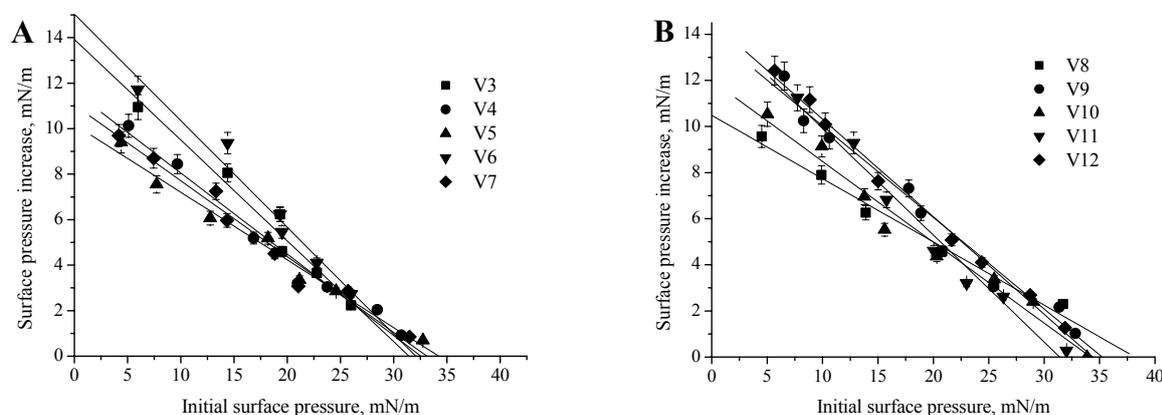


Fig. 3. Surface pressure increase as a function of initial surface pressure in the presence of EC

This finding is explained by tighter packing degree of lipid molecules in more compressed monolayers with higher π_0 . This would prevent drug penetration into the lipid film, resulting in decreased $\Delta\pi$. Notably, at different initial surface pressures the drug rows showing the rise in $\Delta\pi$ were found to be different. For instance, at $\pi_0=5$ mN/m V10 displayed the lowest increase in surface pressure, while V5 showed the highest increase of this parameter. In turn, at $\pi_0=30$ mN/m the minimal and maximal rise in $\Delta\pi$ was found for V4 and V8, respectively. The observed phenomenon allowed us to suppose that there is no unique mechanism of EC – lipid association, and that complex interplay of the factors such as drug structure from one hand, and lipid monolayer physicochemical properties from the other hand, seem to play essential role in the drug membrane incorporation.

At the last stage of our study we quantitatively analyzed the plots of surface pressure increase vs. initial pressure presented in Fig. 3. Approximation of these curves by linear regression model yielded the value of limiting surface pressure (π_{lim}). Notably, different terms are currently used for π_{lim} [21]. Among them are exclusion pressure, critical insertion pressure, maximum insertion pressure, surface pressure cut-off, packing pressure, etc. In fact, all these terms reflect the boundary surface pressure at which the insertion of a certain compound into monolayer is energetically favorable, and beyond which no penetration occurs [4]. Table 1 summarizes the values of π_{lim} for different EC. It appeared that for all drugs limiting surface pressure is greater than 30 mN/m, the value corresponding to the surface pressure of biological membranes [3].

Table 1.

The values of limiting surface pressure for EC penetration into the lipid monolayer

EC	π_{lim}
V3	32.8±2.4
V4	33.1±2.5
V5	33.6±6.2
V6	32.7±3.1
V7	34.1±3.7
V8	39.3±5.2
V9	35.2±3.9
V10	33.9±3.4
V11	31.8±3.2
V12	34.8±2.4

This finding indicates that the examined compounds would readily penetrate into cell. The largest π_{lim} was revealed for V8, while the lowest – for V11, reflecting respectively the highest and the lowest affinity of these drugs for the membrane.

CONCLUSION

In conclusion, using the Langmuir monolayer technique we studied the association of the novel potential anticancer drug candidates, europium coordination complexes, with DMPC lipid monolayers. It was found that the examined drugs readily penetrate the lipid monolayer. Furthermore, based on the values of limiting surface pressure it was shown that all drugs would penetrate also cell membranes. However, V3, V5, V6 and V12 were shown to desorb from the lipid monolayer at approximately 8th minute of the interaction. Thus, there is a strong need for improvement of EC penetration into the monolayer without drug desorption that would result in the achievement of maximal therapeutic effect of these pharmacological agents.

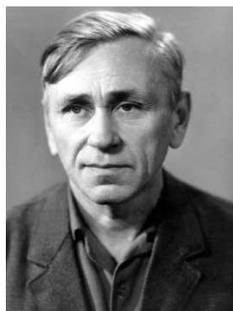
ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the grant from Fundamental Research State Fund (project number F.41.4/014) and young scientist award by the President of Ukraine to VT (project number GP/F32/109).

REFERENCES

1. Hill K., et al. Amphiphilic nature of new antitubercular drug candidates and their interaction with lipid monolayer // *Progr. Colloid Polym. Sci.* – 2008. – Vol. 135. – P. 87-92.
2. Peng J., Barnes G., Gentle I. The structure of LB films of fatty acids and salts // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2001. – Vol. 91. – P. 163-219.
3. Brockman H. Lipid monolayers: why use half of membrane to characterize protein-membrane interactions // *Curr. Opin. Struct. Biol.* – 1999. – Vol. 9. – P. 438-443.
4. Preetha A., Huilgol N., Banerjee R. Comparison of paclitaxel penetration in normal and cancerous cervical model monolayer membranes // *Colloids Surfaces B: Biointerfaces.* – 2006. – Vol. 53. – P. 179-186.
5. Seelig A. The use of monolayers for simple and quantitative analysis of lipid-drug interactions exemplified with dubicaine and substance P // *Cell Biol. Internat. Reports* – 1990. – Vol.4. – P. 369-380.
6. Krill S., et al. Penetration of dimyristoylphosphatidylcholine monolayers and bilayers by model beta-blocker agents of varying lipophilicity // *J. Pharmaceut. Sci.* – 1998. – Vol. 87. – P. 751-756.

7. Agasosler A., et al. Chlorpromazine-induced increase in dipalmitoylphosphatidylserine surface area in monolayers at room temperature // *Biochem. Pharmacol.* – 2001. – Vol. 61. – P. 817-825.
8. Yuditsev A., et al. Lipid bilayer interactions of Eu (III) tris - beta - diketonato coordination complex // *Chem. Phys. Letters.* – 2008. – Vol. 457. – P. 417-420.
9. Yuditsev A. Fluorescence study of interactions between europium coordination complex and model membranes / A. Yuditsev et al. // *J. Biol. Phys. Chem.* – 2010. – Vol. 10. – P. 55-62.
10. Momekov G., et al. Evaluation of the cytotoxic and pro-apoptotic activities of Eu(III) complexes with appended DNA intercalators in a panel of human malignant cell lines // *Med. Chem.* – 2006. – Vol. 2. – P. 439-445.
11. Bünzli J., Piguet C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions // *Chem. Soc. Rev.* – 2005. – Vol. 34. – P. 1048-1077.
12. Vogler A., Kunkely H. Excited state properties of lanthanide complexes: beyond ff states // *Inorg. Chim. Acta.* – 2006. – Vol. 359. – P. 4130-4138.
13. Maas H., Curao A., Calzaferri G. Encapsulated lanthanides as luminescent materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – Vol. 41. – P. 2495-2497.
14. Orcutt K., et al. A lanthanide-based chemosensor for bioavailable Fe³⁺ using a fluorescent siderophore: an assay displacement approach // *Sensors.* – 2010. – Vol. 10. – P. 1326-1337.
15. Yuan J., Wang G. Lanthanide complex-based fluorescence label for time-resolved fluorescence bioassay // *J. Fluoresc.* – 2005. – Vol. 15. – P. 559-568.
16. Bakker B., et al. Luminescent materials and devices: lanthanide azatriphenylene complexes and electroluminescent charge transfer systems // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – Vol. 208. – P. 3-16.
17. Dean Sherry A. Lanthanide chelates as magnetic resonance imaging contrast agents // *J. Less. Common Met.* – 1989. – Vol. 149. – P. 133-141.
18. Thompson K., Orvig C. Lanthanide compounds for therapeutic and diagnostic applications // *Chem. Soc. Rev.* – 2006. – Vol. 35. – P. 499-499.
19. Kostova I. Lanthanides as anticancer drugs // *Curr. Med. Chem. Anticancer Agents.* – 2005. – Vol. 5. – P. 591-602.
20. Evans C. Interesting and useful biochemical properties of lanthanides // *Trends Biochem. Sci.* – 1983. – Vol. 8. – P. 445-449.
21. Calvez P., Bussieres S., Demers E., Salesse C. // *Biochimie.* – 2009. – Vol.91. – P.718-733.



Георгий Анатольевич Милютин

К 100-летию со дня рождения

Георгий Анатольевич Милютин был человеком замечательной и необыкновенной судьбы. Ему повезло в своей жизни общаться и работать с двумя выдающимися физиками XX века: теоретиком, академиком, лауреатом Нобелевской премии по физике Львом Давыдовичем Ландау и величайшим физиком-экспериментатором, профессором Львом Васильевичем Шубниковым. (Если бы не его трагическая судьба, Лев Васильевич наверняка был бы удостоен Нобелевской премии за какой-либо из обнаруженных им эффектов.) Естественно, что это отложило отпечаток на всю дальнейшую жизнь и судьбу Г. А. Милютина.

Георгий Анатольевич Милютин родился 3 сентября 1914 г. в с. Эртильское Бобровского района Воронежской области. Его отец, Анатолий Трофимович Милютин, в 1904 г. окончил Харьковский технологический институт и получил диплом инженера-технолога, был известным специалистом в области сахарной промышленности, работал директором ряда сахарных заводов. Он не воспитывал своего сына чванливым барчуком-бездельником, а прививал ему с малых лет любовь к людям и труду. В детские годы Георгий Анатольевич уже работал в мастерских сахарных заводов, что очень пригодилось ему в дальнейшем. Он был одинаково вежлив, доброжелателен, уважителен и предупредителен, внимателен при общении с разными людьми: и с академиками, и с особами, занимающими высокие и очень высокие посты, и с продавцами, и со служащими даже самого низкого ранга и с совсем малообразованными простыми людьми.

В июне 1930 г. Георгий Анатольевич окончил «девятую группу Курской Опытной Школы II-й ступени с педагогическим уклоном». В Удостоверении об окончании школы указано, что он «*признан ... вполне подготовленным для занятия должности учителя в школе I-й ступени, относился к обязанностям добросовестно и аккуратно*». Это заключение Поверочной Комиссии оказалось вещим – Георгий Анатольевич действительно стал Учителем многих поколений студентов физико-технического факультета Харьковского университета.

В 1931 году Г. А. Милютин поступил учиться на первый курс физико-механического факультета Харьковского механико-машиностроительного института (ныне НТУ «ХПИ»). Выбор оказался удачным – новый факультет был создан для подготовки специалистов Украинскому физико-техническому институту, открытому в 1928 году. Деканом факультета был директор УФТИ Иван Васильевич Обреимов. Лекции студентам читали К. Д. Синельников, А. К. Вальтер, Л. Д. Ландау, Л. В. Розенкевич и другие сотрудники института, математику преподавал Я. П. Бланк. На этом факультете впервые в Украине была реализована так называемая «физтеховская» система подготовки научных кадров, которую Г. А. Милютин почувствовал изнутри. Это помогло ему в дальнейшем со знанием дела помогать реализовать ее на созданном в 1962 году в Харьковском университете по инициативе академиков К. Д. Синельникова и А. К. Вальтера физико-техническом факультете. В своих воспоминаниях Г. А. Милютин писал: «*После сдачи экзамена по электродинамике Ландау выделил несколько человек из нашей группы (Старцева, Маслова и меня) и стал отдельно с нами заниматься*». Георгий Анатольевич собирался поступать в аспирантуру к Л. Д. Ландау, однако судьба распорядилась иначе. В силу возникших обстоятельств, он, будучи еще студентом 4 курса, попал в криогенную лабораторию Л. В. Шубникова в УФТИ. Работая в этой лаборатории, Г. А. Милютин стал участником пионерских работ по антиферромагнетизму (совместно с О. Н. Трапезниковой и Л. В. Шубниковым) – они измерили теплоемкость хлоридов Co , Cr , Ni . Найденные ими температуры аномальных скачков теплоемкости (по современной терминологии – температуры Нееля) до сих пор фигурируют в справочниках без всяких изменений. По материалам этих работ Георгий Анатольевич написал дипломную работу (и две статьи в журналах) и в 1936 г. получил диплом и квалификацию «инженер-исследователь» по специальности «структура твердого тела».

Уже в качестве старшего инженера УФТИ (с 1936 г.) Георгий Анатольевич стал заниматься измерениями теплоемкости метана. Л. В. Шубников сказал ему, «*что измерения теплоемкости метана – самая важная работа нашей программы и что эти измерения нужно делать быстро*». Большой интерес к этой работе проявлял и Л. Д. Ландау. После преодоления ряда трудностей (приготовление чистого метана, получение больших давлений (до 2000 атм)) работа была выполнена в 1937 г. уже без Л. В. Шубникова, который в том же

году по ложному обвинению был репрессирован и расстрелян как «враг народа». В то сложное время Г. А. Милютин, как человек, для которого понятие чести и порядочности было превыше всего, проявил величайшее мужество: он не отказался от своего учителя. По материалам проведенных исследований Г. А. Милютин сам написал и оформил статью, доложил работу на институтском семинаре. В итоге, работа вышла в 1939 г. в журнале “Nature”. (Указание авторства Л.В. Шубникова по условиям того времени было совершенно невозможным.) Это была первая в мире работа при таких высоких давлениях и низких температурах; она стала классической, на нее было сделано огромное количество ссылок.

В 1940 г. Г. А. Милютин перешел на работу на должность старшего инженера на «Харьковский электромеханический завод». В центральной заводской лаборатории он продолжал заниматься наукой – решал актуальную тогда проблему высокочастотной закалки металлов. Война помешала довести эту работу до внедрения. Обстоятельства сложились так, что из Харькова он не уехал, в результате «находился на временно оккупированной территории». Георгий Анатольевич действительно работал в годы оккупации в УФТИ и сыграл важную роль в сохранении в целостности и относительной сохранности ускорителя Ван де Граафа. Это в дальнейшем, после окончания войны, когда решалась судьба УФТИ, оказалось очень важным: тогда в Харькове в рамках Советского атомного проекта была организована Лаборатория № 1. После окончания войны Г. А. Милютин был награжден медалью «За трудовую доблесть в Великой Отечественной войне 1941–1945 гг.».

С 1946 г. Георгий Анатольевич, после безуспешной попытки устроиться на работу в ХФТИ, стал заниматься преподавательской деятельностью в должности старшего преподавателя Харьковского института строительных материалов. В начале 1950 г. К. Д. Синельников пригласил Георгия Анатольевича на работу ассистентом на физико-математическом факультете Харьковского университета на закрытом тогда отделении ядерной физики. На ядерном отделении Георгий Анатольевич проработал вплоть до 1962 года, когда на базе отделения в университете был создан физико-технический факультет.

В середине марта 1963 г. декан физико-технического факультета И. И. Залюбовский уехал в длительную научную командировку, а обязанности декана были возложены на Георгия Анатольевича, как на самого подготовленного для этой работы преподавателя нового факультета. С этого момента на его плечи полностью легли все заботы по организации учебного процесса и строительству учебного корпуса ФТФ в поселке Пятихатки г. Харькова. Почему учебный корпус решили построить в Пятихатках? Причина была простой – факультет должен был располагаться поближе к базовому институту, что полностью укладывалось в концепцию «физтеховской» системы образования. Именно на должности декана проявился большой организаторский талант Георгия Анатольевича. На факультете были организованы две новые кафедры: первая в стране кафедра физики плазмы (первый заведующий – акад. К. Д. Синельников, дата открытия – май 1962 г.) и кафедра материалов реакторостроения (первый заведующий – акад. В. Е. Иванов, дата открытия – ноябрь 1962 г.). Были созданы новые лабораторные практикумы, разработаны программы новых курсов лекций.

Летом 1969 г. факультет переехал в новый учебный корпус. 1969/70 учебный год был непростым для преподавателей и сотрудников, а тем более для декана. Приходилось, по сути, восстанавливать после переезда учебный процесс, особенно лабораторные практикумы. По инициативе Георгия Анатольевича были организованы еще две кафедры – общей и прикладной физики (первый заведующий – доц. В. Т. Грицына), а также общей математики и математической физики (заведующий – проф. Г. Я. Любарский, на общественных началах) вместо кафедры ускорителей и кафедры сверхвысокого вакуума. В эти годы в связи с бурным ростом факультета расширялись и развивались научные исследования в лабораториях факультета. Существенно увеличилась численность сотрудников в научно-исследовательском секторе. Возросло количество публикаций, изобретений и соответственно количество защит диссертаций, как кандидатских, так и докторских.

Большая загруженность Георгия Анатольевича факультетскими делами не позволяла вернуться к научной работе – он полностью отдавался заботам о факультете. Последняя попытка защиты диссертации (и то под давлением К. Д. Синельникова и А. К. Вальтера) была предпринята в начале 1961 г. Было получено согласие ВАК СССР на защиту Георгия Анатольевича «по совокупности работ». Однако защита вновь не состоялась, несмотря на то, что он являлся соавтором работ основателя советской школы физики низких температур. Правда, в те годы имя Л. В. Шубникова все еще старались не упоминать.

В должности декана Георгий Анатольевич проработал до сентября 1978 г. Его непосредственными помощниками в деканате были А. С. Черкасов, М. Н. Макаров, А. М. Блинкин, сменивший Георгия Анатольевича на посту декана в 1978 г., О. И. Дементий, Е. И. Луценко. До июня 1987 г. Георгий Анатольевич работал на кафедре общей и прикладной физики в должности доцента, продолжая обучать азам электроники новое поколение физиков. Он ушел с факультета по «собственному желанию» в годы его расцвета. Как тогда говорили, по своему кадровому и интеллектуальному потенциалу факультет вполне мог стать полноценным научно-исследовательским институтом.

После ухода на пенсию основной заботой и смыслом жизни Георгия Анатольевича по-прежнему оставался физико-технический факультет. Он заканчивал работу над созданием, как потом ее стали называть его воспитанники, «Красной книги». В ней собрана полная информация обо всех выпускниках ядерного отделения физмата и физико-технического факультета по состоянию на 1990 год. Закономерно, что свой многолетний

труд, который по объему информации, наверное, вполне мог «потянуть» на представление в качестве диссертации, Георгий Анатольевич посвятил памяти своего учителя и наставника К. Д. Синельникова. Благодаря Г. А. Милютину, мы сегодня знаем, что среди выпускников ядерного отделения есть академики, Герои Соцтруда, лауреаты Ленинской и Государственных премий, те, кто вместе с И. В. Курчатовым создавали ядерный щит страны. 1150 его воспитанников, его «мальчиков», с благодарностью вспоминают годы учебы на физтехе. Сегодня работу по обновлению информации о выпускниках физтеха в память о Георгии Анатольевиче продолжают его воспитанники. Около 30% выпускников факультета защитили докторские и кандидатские диссертации, тридцать один человек избран в Национальную академию наук Украины, десятки стали лауреатами различных премий, чем искренне гордился Георгий Анатольевич. Достижения в науке своих воспитанников он считал своими собственными.

Г.А. Милютин ушел из жизни 16 августа 1990 г.

В октябре 2000 г. в лаборатории, в которой он проводил занятия, в торжественной обстановке была открыта мемориальная доска.

К столетию со дня рождения Георгия Анатольевича благодаря финансовой поддержке сотрудников и выпускников были собраны средства на мемориальную доску с барельефом Г. А. Милютин, которую 3 сентября 2015 года торжественно открыли в здании физико-технического факультета в Пятихатках. На доске золотыми буквами вписано: «Физтеховская система образования – залог нашего успеха» с его автографом, что должно восприниматься как его завещание потомкам. Теперь их, молодое поколение студентов физтеха, мальчиков, как называл студентов Георгий Анатольевич, тоже встречает добрым взглядом наш Декан.

*Азаренков Н.А., Барьяхтар В.Г., Бережной Ю.А., Власов В.В., Воеводин В.Н., Гаркуша И.Е., Гирка И.А.,
Гнатченко С.Л., Грицина В.Т., Иванов Б.А., Клепиков В.Ф., Кирочкин Ю.А., Муратов В.И.,
Пелетминский С.В., Семиноженко В.П., Слюсаренко Ю.В., Сторижко В.Е.,
Фареник В.И., Ходусов В.Д., Шульга Н.Ф.*

(blank line)

(blank line)

PACS: Here you must specify PACS codes

(blank line)

INSTRUCTIONS FOR PREPARING MANUSCRIPT (TITLE)

(blank line)

N.N. Author¹, N.N. Co-author(s)²

¹*Affiliation*

²*Affiliation (if different from Authors affiliation)*

e-mail: corresponding_authors@mail.com

Received January 14, 2014

(blank line)

Each paper must begin with an abstract. The abstract should be typed in the same manner as the body text (see below). Please note that these Instructions are typed just like the manuscripts should be. The abstract must have at least 500 phonetic symbols, supplying general information about the achievements, and objectives of the paper, experimental technique, methods applied, significant results and conclusions. Page layout: the text should be printed on the paper A4 format, at least 3 pages, with margins of: Top - 3, Bottom, Left and Right - 2 cm. The abstract should be presented in English (only for foreign authors), Ukraine and Russian.

KEYWORDS: there, must, be, at least, 5 keywords

(blank line)

This is introduction section. This paper contains instructions for preparing the manuscripts. The text should be prepared in .doc format (using MS Word).

(blank line)

INSTRUCTIONS

The text should be typed as follows:

- title: Times New Roman, 12 pt, ALL CAPS, bold, 1 spacing, centered;
- authors: name, initials and family names; Times New Roman, 12 pt, bold, 1 spacing, centered;
- affiliation(s): Times New Roman, 9 pt, italic, 1 spacing, centered;
- abstract: Times New Roman, 9 pt, 1 spacing, justified;
- body text: Times New Roman, 10 pt, 1 spacing, justified; paragraphs in sections should be indented right (tabulated) for 0.75 cm;
- section titles: Times New Roman, 10 pt, bold, 1 spacing, centered, without numbering, one line should be left, blank above section title;
- subsection titles: Times New Roman, 10 pt, bold, 1 spacing, centered, without numbering in accordance to the section (see below), one line should be left blank above subsection title;
- figure captions: width of the figure should be 85 or 170 mm, figures should be numbered (Fig. 1) and titled below figures using sentence format, Times New Roman, 9 pt, 1 spacing, centered (if one line) or justified (if more than one line); one line should be left blank below figure captions;
- table captions: width of the table should be 85 or 170 mm, tables should be numbered (Table 1.) and titled above tables using sentence format, Times New Roman, 10 pt, 1 spacing, centered (if one line) or justified (if more than one line), tables should be formatted with a single-line box around the outside border and single ruling lines between rows and columns; one line should be left blank below tables;
- equations: place equations centered, numbered in Arabic (1), flush right, equations should be specially prepared in MathType; one line should be left blank below and above equation.

(blank line)

Additional instructions

Numerated figures and tables should be embedded in your text and placed after they are cited. Only black and white drawings and sharp photographs are acceptable. Letters in the figures should be 3 mm high. The figures should be presented in one of the following graphic formats: jpg, gif, pcx, bmp, tif.

(blank line)

REFERENCES

References should be numbered in the order of referring in the text, e.g. [1], [2-5], etc. Do not superscript your reference numbers. Cite references as in journal format. The full references should be listed in numerical order of citation in the text at the end of the paper (justified), Times New Roman, 9 pt, 1 spacing. References should be given in the following form:

Journals

1. Holzwarth G., Eckart G. Fluid-dynamical approximation for finite Fermi systems // Nucl. Phys. - 1979. - Vol. A325. - P.1-30.

Books

2. Bertsch G.F., Broglia R.A. Oscillations in finite quantum systems. Ch. 6. - Cambridge: Cambridge University, 1994. - 150 p.

Chapters

3. Van der Woude A. The electric giant resonances // Electric and magnetic giant resonances in nuclei / Ed. by J. Speth. - Singapore: World Scientific P.C., 1991. - P. 99-232.

Conference or symposium proceedings

4. Smolanzuk R., Skalski J., Sobiczewski A. Masses and half-life of superheavy elements // Proc. of the International Workshop 24 on Gross Properties of Nuclei and Nuclear Excitations / Ed. by H. Feldmeier et al. - GSI, Darmstadt, 1996. - P.35-42.

Special Notes

1. Use International System of Units (SI system). 2. It is undesirable to use acronyms in the titles. Please define the acronym on its first use in the paper. 3. Refer to isotopes as ¹⁴C, ³H, ⁶⁰Co, etc.

Наукове видання

СХІДНО-ЄВРОПЕЙСЬКИЙ ФІЗИЧНИЙ ЖУРНАЛ

Том 1 Номер 4

EAST EUROPEAN JOURNAL OF PHYSICS

Volume 1 Number 4

Збірник наукових праць
англійською, українською, російською мовами

Коректор - Коваленко Т.О.
Технічний редактор - Гірник С.А.
Комп'ютерне верстання - Гірник С.А.

Підписано до друку 4.06.2014. Формат 60x84 /8. Папір офсетний. Друк
ризографічний.

Ум. друк. арк. 16,5. Обл.-вид. арк. 13,2.
Тираж 300 пр. Зам. № Ціна договірна

61022, Харків, майдан Свободи, 4
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
Видавництво

Надруковано: Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
61022, Харків, майдан Свободи 4, тел. +380-057-705-24-32
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.09