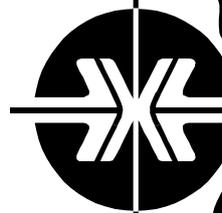


Донецкий физико-  
технический  
институт  
им. А.А. Галкина



**Ф**изика  
**и** **Т**ехника  
**В**ысоких  
**Д**авлений

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ  
ОСНОВАН В ЯНВАРЕ 1991 г.  
ВЫХОДИТ РАЗ В ТРИ МЕСЯЦА

том 34  
**3** 2024

## Содержание

- К 110-летию со дня рождения Александра Александровича Галкина ..... 5
- ПРОХОРОВ А.А., МИНИКАЕВ Р., КРАВЧЕНКО З.Ф., ПРОХОРОВ А.Д.*  
Резонансные свойства антиферромагнетиков  $YFe_3(VO_3)_4$  и  $EuFe_3(VO_3)_4$  ..... 8
- ВАЛЬКОВ В.И., ГОЛОВЧАН А.В., КОВАЛЁВ О.Е., ГРИБАНОВ И.Ф.,*  
*МИТЮК В.И.* Модель закалки магнитокалорического образца  
 $NiMn_{0.89}Cr_{0.11}Ge$  с размытым структурным переходом 1-го рода..... 18
- БАРБАШОВ В.И., ЮРЧЕНКО В.М., ПРИЛИПКО С.Ю., БРЮХА-*  
*НОВА И.И., БУРХОВЕЦКИЙ В.В., ВОЛКОВА Г.К.* Особенности  
проводимости керамики  $La_2Mo_2O_9$ , полученной с использованием  
золь-гель технологии ..... 32

<i>ШАПОВАЛОВ В.А., ШАПОВАЛОВ В.В., ДРОКИНА Т.В., ВОРОТЫНОВ А.М., ЮРАСОВ А.Н., ВАЛЬКОВ В.И.</i> Анализ поверхностных слоев пленок при изгибных деформациях с помощью метода спин-волнового резонанса .....	39
<i>ВАСИЛЬЕВ С.В., ТКАЧЕНКО В.М., СВИРИДОВА Е.А., ЧЕРНЯВСКАЯ Н.В., ЛИМАНОВСКИЙ А.И., СОКОЛОВСКИЙ Я.С., ТКАЧ В.И.</i> Влияние схемы метода обработки кручением под высоким давлением на структуру и свойства консолидированных быстроохлажденных лент сплава $Al_{95.8}Mn_{3.8}Fe_{0.4}$ .....	46
<i>ЗАПОРОЖЕЦ В.Д., МЕТЛОВ К.Л.</i> Перенормировка микромагнитной теории малоуглового рассеяния нейтронов, обусловленная различными видами флуктуирующей в пространстве магнитной анизотропии.....	57
<i>СУХОРУКОВА О.С.</i> Суперрезонансные поверхностные состояния на уединенной границе раздела магнитной и немагнитной сред. Эласто-дипольный механизм .....	66
<i>ЧЕРВИНСКИЙ Д.А., ХРИСТОВ А.В., ШЕЛЕСТ В.В.</i> Нетривиальные соотношения между термодинамическими коэффициентами, полученными с использованием развернутой формы якобианов. Часть 1 .....	73
<i>ЗАКАРЛЮКА С.В.</i> Моделирование прокатки тонких полос в валках с волнообразной профилировкой для стабилизации плоскостности .....	105
<i>ЯКОВЧЕНКО А.В., СНИТКО С.А., ТОКАРЬ А.А.</i> Обоснование параметров ресурсосберегающей технологии штамповки и прокатки железнодорожных колес на базе автоматизированного проектирования калибровок.....	111

## Contents

On the occasion of the 110th anniversary of the birth of Alexandr Alexandrovich Galkin.....	5
<i>PROKHOROV A.A., MINIKAEV R., KRAVCHENKO Z.F., PROKHOROV A.D.</i> Resonance features of the $YFe_3(BO_3)_4$ and $EuFe_3(BO_3)_4$ anti-ferromagnets .....	8
<i>VAL'KOV V.I., GOLOVCHAN A.V., KOVALYOV O.Ye., GRIBANOV I.F., MITYUK V.I.</i> Model of quenching of a magnetocaloric sample of $NiMn_{0.89}Cr_{0.11}Ge$ characterized by the first-order blurred structural transition.....	18
<i>BARBASHOV V.I., YURCHENKO V.M., PRILIPKO S.Yu., BRYUKHANOVA I.I., BURKHOVETSKII V.V., VOLKOVA G.K.</i> Specific features of conductivity of the sol-gel fabricated $La_2Mo_2O_9$ ceramics .....	32

<i>SHAPOVALOV V.A., SHAPOVALOV V.V., DROKINA T.V., VOROTYNOV A.M., YURASOV A.N., VAL'KOV V.I.</i> Analysis of the surface layers of the films under bending deformations by the method of spin-wave resonance.....	39
<i>VASILIEV S.V., TKACHENKO V.M., SVIRIDOVA E.A., CHERNYAVSKAYA N.V., LIMANOVSKII A.I., SOKOLOVSKII Ya.S., TKATCH V.I.</i> Effect of the type of high pressure torsion processing on the structure and the properties of rapidly cooled consolidated ribbons of the $Al_{95.8}Mn_{3.8}Fe_{0.4}$ alloy.....	46
<i>ZAPOROZHETS V.D., METLOV K.L.</i> Renormalization of the micromagnetic theory of small-angle neutron scattering due to different types of space-fluctuating magnetic anisotropy.....	57
<i>SUKHORUKOVA O.S.</i> Super-resonance surface states at single interface of a magnetic medium and a non-magnetic one. Elastic dipole mechanism .....	66
<i>CHERVINSKII D.A., HRISTOV A.V., SHELEST V.V.</i> Non-trivial relations between thermodynamic coefficients received by using the expanded form of Jacobians. Part 1 .....	73
<i>ZAKARLYUKA S.V.</i> Modeling of the rolling of thin strips in wavy profile rolls for flatness stabilization .....	105
<i>YAKOVCHENKO A.V., SNITKO S.A., TOKAR' A.A.</i> Substantiation of the parameters of resource-saving technology of stamping and rolling of railway wheels on the basis of automated designing of gauges.....	111

**К 110-летию со дня рождения  
Александра Александровича Галкина**



**(04.07.1914 – 22.10.1982)**

4 июля 2024 г. исполнилось 110 лет со дня рождения Александра Александровича Галкина – основателя и первого директора Донецкого физико-технического института, выдающегося ученого, физика-экспериментатора. Результаты его фундаментальных исследований повлияли на развитие таких разделов физики, как: сверхпроводимость, электронные свойства металлов, радиоспектроскопия, магнетизм, прочность и пластичность. А.А. Галкин – доктор физико-математических наук, профессор, академик АН УССР, Заслуженный деятель науки и техники УССР, дважды лауреат Государственной премии Украины в области науки и техники, лауреат премии им. К.Д. Синельникова АН УССР. Участник Великой Отечественной войны, дважды орденосец Трудового Красного Знамени.

Родился Александр Александрович 4 июля 1914 г. В 1939 г. окончил Харьковский государственный университет. С 1937 г. работал в Физико-техническом институте АН УССР (г. Харьков). В июне 1941 г. ушел добровольцем в ряды Красной армии. После окончания курсов арттехников при Артиллерийской академии им. Ф.Э. Дзержинского (г. Москва) проходил службу в войсках Западного фронта ПВО ТС. После демобилизации в 1945 г. вернулся в харьковский физтех на должность старшего научного сотрудника. Кандидатом физико-математических наук стал в 1947 г., доктором – в 1955 г. Профессор с 1956 г. С 1960 по 1965 гг. занимал должность заместителя директора Физико-технического института низких температур АН УССР (г. Харьков). В 1961 г. А.А. Галкин избран членом-корреспондентом АН УССР, а в 1965 г. – академиком АН УССР. С 1965 г. до конца жизни был директором Донецкого физико-технического института.

Научные интересы Александра Александровича были необычайно широки. Под руководством и при его непосредственном участии впервые обна-

ружены детекторные свойства сверхпроводников, исследована кинетика разрушения сверхпроводимости в высокочастотных полях, открыта и исследована кристаллографическая анизотропия энергетической щели сверхпроводника. Большой вклад А.А. Галкин внес в развитие технического применения сверхпроводимости, в создание криомагнитных комплексов на основе сверхпроводящих систем. Он одним из первых использовал методы циклотронного резонанса и магнитоакустики для изучения электронных свойств металлов. Открыл доплерон-фононный резонанс в металлах, резонанс Рашбы в полупроводниках.

А.А. Галкин первым начал применять магнитоакустику, туннельную спектроскопию, электронный парамагнитный резонанс, антиферромагнитный резонанс, ядерный магнитный резонанс в условиях низких температур и высоких давлений. Этими методами были изучены зависимости электрон-фононного взаимодействия и взаимодействия парамагнитных ионов от давления. Открытие А.А. Галкиным промежуточного состояния в антиферромагнетиках было отмечено в 1971 г. Государственной премией УССР в области науки и техники, а работы по исследованию индуцированного сильным магнитным полем нового состояния вещества были первыми, удостоенными премии им. К.Д. Синельникова АН УССР.

В последние годы жизни основное внимание А.А. Галкина было сосредоточено на развитии физики высоких давлений, особенно ее прикладного аспекта. Результаты этой работы стали научной основой новой технологии обработки материалов – гидроэкструзии. Эта технология внедрялась в промышленность для безотходного формообразования изделий сложного профиля, позволила производить сверхпроводниковый многожильный провод с десятками миллионов жил. К 1978 г. институт стал головным в СССР по этому направлению.

Главным делом жизни Александра Александровича стало создание под его руководством Донецкого физико-технического института АН УССР. На момент организации института его структуру составляли 13 научных подразделений, тематика исследований которых была связана с самыми актуальными проблемами физики твердого тела. Умелый подбор кадров, стратегически правильный выбор основных направлений научной деятельности института на этапе создания обеспечили его быстрое развитие и становление как крупнейшего в Донецком регионе академического научного учреждения. В короткий срок было освоено получение криогенных жидкостей, что позволило институту развиваться как центру исследований при низких и сверхнизких температурах. Научным лицом института стали и до сих пор являются комплексные исследования вещества в экстремальных условиях (низкие температуры, высокие давления и сильные магнитные поля), которые принесли институту мировую известность.

А.А. Галкин был одним из основателей и первым председателем Донецкого научного центра АН УССР. Он создал научную школу физики высоких давлений и спектроскопии твердого тела. По его инициативе ведущие ученые Донецкого физико-технического института начали преподавать на физическом факультете Донецкого государственного университета и готовить новые кадры для института. Сам Александр Александрович, обладая бле-

стящим педагогическим талантом, был профессором, заведующим кафедрой радиоспектроскопических методов и физики низких температур университета. Более 50 его учеников защитили кандидатские, более 15 – докторские диссертации. А.А. Галкин является автором свыше 300 научных работ, 2 монографий, 43 изобретений.

С 1994 г. Донецкий физико-технический институт носит имя своего первого директора – академика А.А. Галкина.

В данный специальный выпуск журнала, посвященный 110-летию со дня рождения А.А. Галкина, включены статьи, тематически связанные с научными направлениями, которые развивались под его руководством и не потеряли своей актуальности в настоящее время. Здесь представлены работы в области резонансной спектроскопии твердых тел, исследования магнитных и электрических свойств материалов, фазовых переходов, а также статьи, посвященные физике высоких давлений и их применению. В этих публикациях отражается плодотворное развитие идей Александра Александровича его коллегами, последователями и учениками.

Редколлегия журнала выражает признательность всем авторам, приславшим статьи для данного выпуска.

PACS: 76.30.-v, 71.70.-d, 75.10.Dg, 75.30.Et

А.А. Прохоров<sup>1</sup>, Р. Миникаев<sup>2</sup>, З.Ф. Кравченко<sup>3</sup>, А.Д. Прохоров<sup>3</sup>

## РЕЗОНАНСНЫЕ СВОЙСТВА АНТИФЕРРОМАГНЕТИКОВ $YFe_3(BO_3)_4$ И $EuFe_3(BO_3)_4$

<sup>1</sup>Institute of Physics AS CR, Prague

<sup>2</sup>Institute of Physics PAN, Warszawa

<sup>3</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 17 июля 2024 года

*Представлены результаты исследования резонансных свойств кристаллов  $EuFe_3(BO_3)_4$  и  $YFe_3(BO_3)_4$  в широком интервале температур. В парамагнитной фазе наблюдается одна обменно-суженная линия поглощения ЭПР, имеющая лоренцеву форму. Анизотропия ширины линии и g-фактора вызвана влиянием кристаллического поля. Вблизи фазового перехода происходят резкое уширение и сдвиг линии. При температурах ниже 10 К в антиферромагнитной фазе обнаружены линии поглощения ЭПР иона  $Fe^{3+}$ , которые замещают ион иттрия и не взаимодействуют с ионами, образующими упорядоченную фазу. В диамагнитных аналогах кристаллов  $YAl_3(BO_3)_4$  и  $YGa_3(BO_3)_4$  с примесью железа также были обнаружены спектры ионов  $Fe^{3+}$  в узле с симметрией  $D_3$  и определены параметры спинового гамильтониана, описывающие их свойства.*

**Ключевые слова:** спектр ЭПР, спиновый гамильтониан, ферроборат, антиферромагнетик

### Введение

Редкоземельные бораты с общей формулой  $RM_3(BO_3)_4$  (где R – редкоземельный элемент или Y, M – 3d-металлы) привлекают внимание исследователей по ряду причин. При конструировании лазеров алюмобораты представляют собой удобную матрицу, так как обладают хорошими люминесцентными свойствами, и при большой концентрации примесных ионов отсутствует концентрационное тушение. Редкоземельные бораты проявляют нелинейные свойства, что позволяет производить эффективное преобразование частот лазерного излучения. Лазерные импульсы фемтосекундной длительности получены на кристаллах с примесью иттербия. На кристаллах с примесью эрбия было получено лазерное излучение с длиной волны около 1.5  $\mu\text{m}$ , которое применяется в медицине и характеризуется малыми потерями при прохождении через атмосферу [1–6].

Ферробораты представляют собой один из классов магнитоэлектрических материалов. Эти соединения включают магнитные подсистемы ионов железа

и редкоземельных ионов. При температурах  $T \sim 30\text{--}40$  К подсистема железа переходит в антиферромагнитное состояние. Взаимодействие указанных подсистем вызывает ряд особенностей. Так, в работах [7,8] обнаружено, что в кристалле  $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$  взаимодействие между ионами железа при температуре 37 К приводит к антиферромагнитному упорядочению, а взаимодействие с редкоземельной подсистемой при 10 К – к спин-переориентационному переходу. Авторы работы [9] наблюдали в кристаллах  $\text{TbAl}_3(\text{VO}_3)_4$  фазовый переход в магнитоупорядоченную фазу при температуре 0.4 К. В иттриевом ферроборате  $\text{YFe}_3(\text{VO}_3)_4$  существует только одна магнитная система – железная. При температуре  $T \sim 38$  К происходит упорядочение железной подрешетки в легкоплоскостную антиферромагнитную структуру.

В ферроборатах при понижении температуры возникает спонтанная поляризация и достигает величины  $35 \text{ мС/м}^2$  [10]. В магнитном поле 70 kGs в алюмоборате  $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$  обнаружена рекордная электрическая поляризация, достигающая  $3600 \text{ мС/м}^2$  при температуре 3 К [11]. В алюмоборатах между магнитострикцией и магнитоэлектрическим эффектом выявлена корреляция, что характерно для всего семейства боратов при ориентации поля вдоль направлений  $x$  и  $y$ .

Большинство известных работ, в которых исследовались кристаллы редкоземельных ферроборатов, были посвящены изучению свойств этих материалов в магнитно-упорядоченном состоянии. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), являясь полезным инструментом для получения ценной информации о парамагнитном состоянии и различных взаимодействиях в ферроборатах, мало использовался для этих целей. Данная методика основана на изучении температурной и ориентационных зависимостей различных параметров ЭПР, таких как резонансное поле,  $g$ -фактор, форма и ширина линий поглощения и интенсивность резонанса. В настоящей работе наше внимание сосредоточено на изучении резонансных свойств  $\text{EuFe}_3(\text{VO}_3)_4$  и  $\text{YFe}_3(\text{VO}_3)_4$  в широком интервале температур.

## 1. Образцы и методика эксперимента

Кристаллы  $\text{Y}(\text{Eu})\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$  кристаллизуются в структуре хантита  $\text{CaMg}_3(\text{VO}_3)_4$  с пространственной группой  $R32$  [12]. Элементарная ячейка ферробората содержит  $Z = 3$  формульные единицы. Редкоземельные ионы  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  находятся в тригональных призмах, образованных ионами кислорода, с верхними треугольниками, повернутыми относительно нижних. Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  расположены в кислородных октаэдрах, которые образуют скрученные столбцы вдоль оси  $C_3$ . Атомы бора находятся в кислородных треугольниках. Одни треугольники расположены перпендикулярно осям третьего порядка, другие соединяют витые столбцы октаэдров Fe.

Кристаллы  $\text{Y}(\text{Eu})\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$  были получены путем спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. В качестве растворителя использовали  $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{V}_2\text{O}_3$ . Рост происходил за счет охлаждения раствора от 900 до 700°C со скоростью 2 deg/h. В результате были получены прозрачные ограниченные

кристаллы размером 0.5–1 mm. Спектры ЭПР измеряли в X- и Q-диапазонах при температурах от гелиевой до комнатной.

## 2. Спектры ЭПР кристаллов $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при комнатной температуре

Во всем интервале температур до фазового перехода наблюдается одна линия поглощения, обязанная своим происхождением ионам трехвалентного железа  $\text{Fe}^{3+}$  (электронная конфигурация  $3d^5$ , спин  $5/2$ , орбитальный момент равен нулю). Рассмотрим характеристики линии поглощения ЭПР при комнатной температуре. Производная линии поглощения в кристалле  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  приведена на рис. 1. Аналогичная кривая наблюдается и в кристалле  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$  [13]. На рис. 2 показано изменение ширины линии поглощения, а на рис. 3 – угловые зависимости  $g$ -фактора в кристаллах  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . В плоскости, перпендикулярной оси  $C_3$ , анизотропия не наблюдается. Подгонку  $g$ -факторов проводили с использованием стандартной формулы  $g^2 = g_z^2 \cos^2 \theta + g_x^2 \sin^2 \theta$ , где  $g_z$  и  $g_x$  – значения  $g$ -факторов соответственно параллельно и перпендикулярно оси  $C_3$ ;  $\theta$  – угол, показывающий направление магнитного поля от оси  $C_3$  в плоскости  $(\bar{1}2\bar{1}0)$ . В кристалле  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$   $g_z = 2.010(1)$ ,  $g_x = 2.015(1)$ , в кристалле  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$   $g_z = 2.009(1)$ ,  $g_x = 2.006(1)$ . Изменение ширины линии поглощения в зависимости от угла в обоих кристаллах качественно имеет похожий характер, но количественно отличается. В  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$  ширина изменяется от 320 Gs ( $B \parallel C_3$ ) до 265 Gs ( $B \perp C_3$ ), а в  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  – от 240 Gs ( $B \parallel C_3$ ) до 200 Gs ( $B \perp C_3$ ). Угловое изменение ширины линии подгоняли с помощью другой формулы:  $\Delta B = A [3(\cos \theta)^2 - 1]$ .

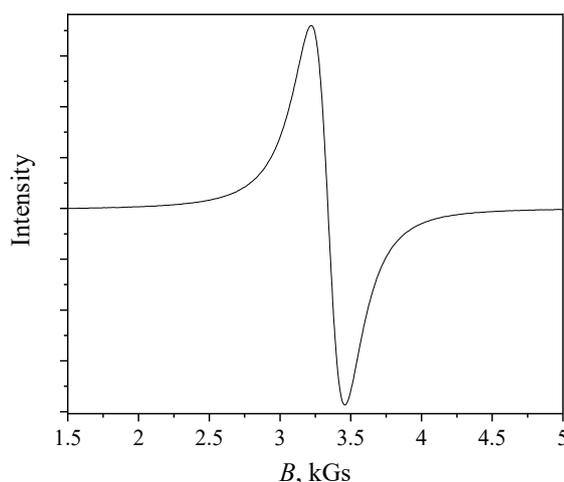


Рис. 1. Производная линии поглощения в кристалле  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$

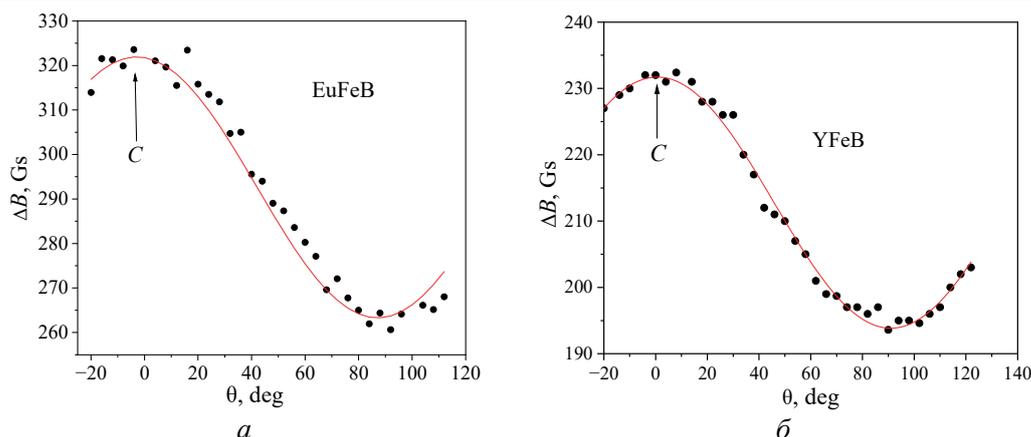


Рис. 2. Угловые зависимости ширины линии поглощения в кристаллах  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (a) и  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (б) в плоскости  $(\bar{1}2\bar{1}0)$

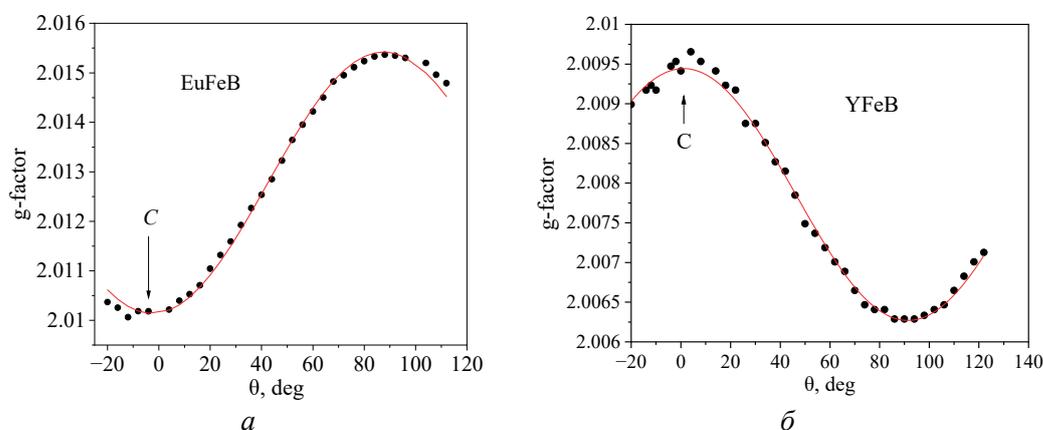


Рис. 3. Угловые зависимости g-фактора в кристаллах  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (a) и  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (б) в плоскости  $(\bar{1}2\bar{1}0)$

Обсудим свойства линии поглощения ЭПР. Возникает закономерный вопрос – почему наблюдается одна такая линия? Как уже упоминалось выше, основное состояние трехвалентного железа имеет спин  $5/2$  и при небольших концентрациях железа в экспериментах по ЭПР наблюдаются 5 линий поглощения. Это связано с тем, что основное состояние расщепляется в кристаллическом поле на три крамеровских дублета, между которыми существуют переходы. Проведем примерную оценку величин взаимодействий, связанных с трехвалентным ионом железа в исследуемых кристаллах. Величина расщепления основного состояния в кристаллическом поле  $\sim 1\text{--}2\text{ см}^{-1}$ . Зеемановское расщепление в нашем эксперименте  $0.3\text{ см}^{-1}$ . Магнитное диполь-дипольное взаимодействие не более  $0.1\text{ см}^{-1}$ . Обменное взаимодействие  $\sim 30\text{ см}^{-1}$  вследствие того, что переход в антиферромагнитное состояние осуществляется при  $37\text{--}40\text{ К}$ . Следовательно, обменное взаимодействие доминирует, и мы имеем дело с так называемым обменным сужением. Когда величина обменного взаимодействия становится больше интервала между линиями тонкой структуры, происходит усреднение, тонкая структура размывается, и остается одна симметричная линия лоренцевой формы, что мы и наблюдаем в эксперименте.

Значения  $g$ -факторов находятся в согласии с данными, известными из литературы по исследованиям ЭПР трехвалентного железа [14]. Зависимости  $g$ -факторов и ширины линии поглощения от угла между осью  $C_3$  и направлением магнитного поля связаны с анизотропным влиянием кристаллического поля. Известно, что спектр ЭПР в ориентации, когда магнитное поле параллельно оси симметрии, имеет большую ширину по полю, чем в перпендикулярной ориентации, и эта разница пропорциональна величине  $A[3(\cos \theta)^2 - 1]$ . Именно данную формулу применяли для подгонки угловой зависимости ширины линии поглощения.

### 3. Температурная зависимость ширины линии поглощения ЭПР

На рис. 4, 5 показаны зависимости резонансного поля от температуры  $B(T)$ , когда магнитное поле ориентировано параллельно оси  $C$  для обоих кристаллов. При охлаждении от комнатной температуры до температуры фазового перехода резонансное значение изменяется несущественно, в точке перехода в антиферромагнитное состояние линия поглощения быстро сдвигается вниз по полю, уширяется, уменьшается по интенсивности и при температуре ниже 25 К практически не наблюдается.

Поведение ширины линии поглощения при температурах выше температуры фазового перехода  $T_N$  обусловлено тем, что флуктуации начинают играть значительную роль. Возникают критические явления, и параметры системы можно описать с помощью степенного ряда параметра  $\alpha = (T - T_N) / T_N$ . Вблизи температуры фазового перехода термодинамическое поведение будет определяться главным членом ряда. Экспериментальные температурные зависимости ширины линии достаточно точно описываются функцией  $\Delta B = A + B / (T - T_N)^k$ . Значения параметров для ориентации  $B \parallel C_3$  в кристалле  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$ :  $A = 107.9$ ,  $B = 1655.2$ ,  $T_N = 30.3$  и  $k = 0.37$ ; в кристалле  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ :  $A = 19.8$ ,  $B = 1175$ ,  $T_N = 25.9$  и  $k = 0.3$ .

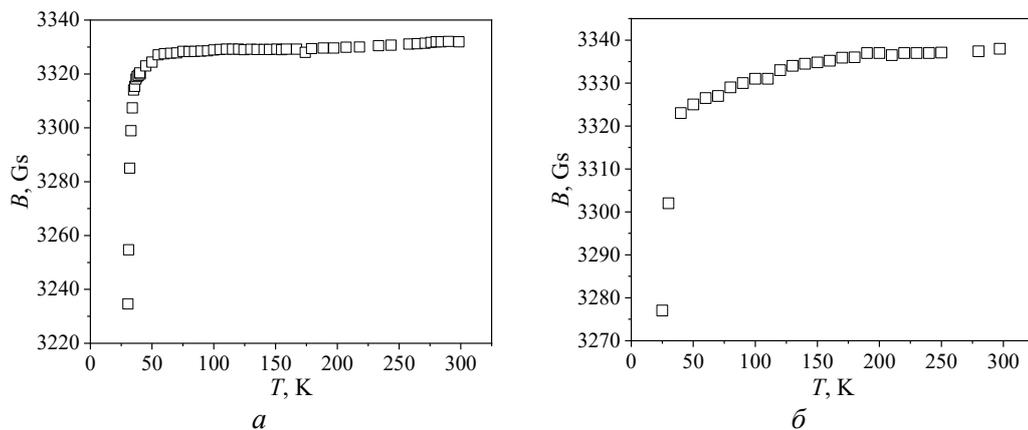


Рис. 4. Температурные зависимости резонансного значения линии поглощения ЭПР в кристаллах  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (а) и  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (б)

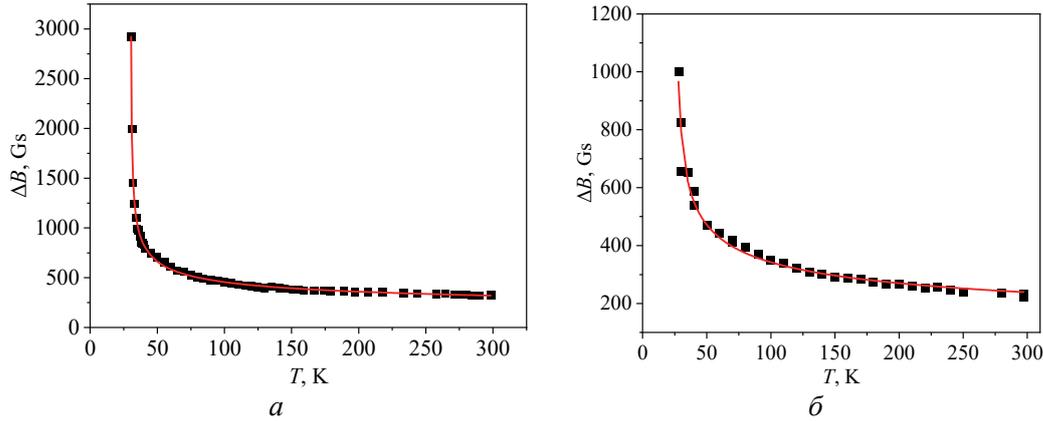


Рис. 5. Температурные зависимости ширины линии поглощения ЭПР в кристаллах  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (a) и  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (б)

Еще одной особенностью данного спектра является изменение интенсивности в зависимости от температуры. На рис. 6 показана интегральная интенсивность, которая получена путем двойного интегрирования производной линии поглощения в кристалле  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$  [13]. Понижение температуры от 300 до 70 К увеличивает интенсивность в два раза. В обычном парамагнетике со спином  $1/2$  интенсивность должна возрасти в четыре раза из-за того, что разность населенностей двух уровней примерно обратно пропорциональна температуре:  $\Delta N = N_2 - N_1 = N \frac{h\nu}{kT} \approx 1/2 N h\nu / kT$ . Причина этого несоответствия лежит в антиферромагнитном характере спин-спинового взаимодействия между ионами трехвалентного железа. Подобное поведение можно пояснить на примере двух ионов трехвалентного железа, связанных антиферромагнитным взаимодействием. Самым нижним уровнем такой пары является синглет  $S = 0$ . При этом образуются возбужденные состояния со спинами 1, 2, 3, 4, 5, которые лежат выше основного и имеют энергию  $E_S = 1/2 JS(S+1)$ , где  $J$  – обменный интеграл,  $S$  – спин соответствующего подуровня. Заселенность каждого подуровня пропорциональна величине

$$I_S = \exp(-E_S / kT) / \sum_S (2S + 1) \exp(E_S / kT).$$

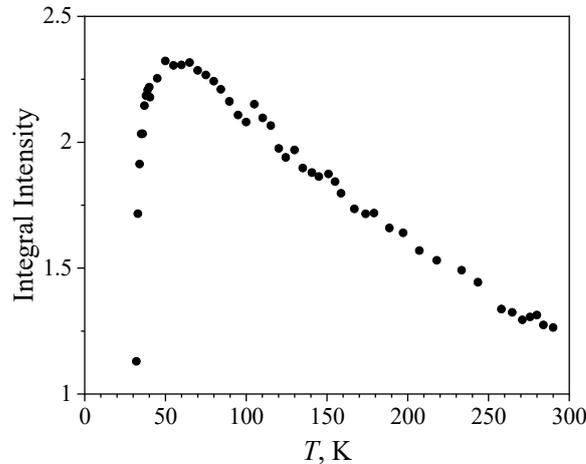


Рис. 6. Интегральная зависимость линии поглощения ЭПР в кристалле  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$  от температуры

Парамагнитный резонанс наблюдается на возбужденных уровнях, которые обедняются при понижении температуры, что и приводит к уменьшению интенсивности по сравнению с обычным парамагнетиком. Кроме того, в системе возникают короткодействующие АФМ-корреляции, которые не дают вклада в интенсивность линии поглощения.

#### 4. Спектр при температуре ниже температуры фазового перехода

Как упоминалось выше, понижение температуры ниже 25 К приводит к полному исчезновению линии поглощения парамагнитного резонанса. При этом весь образец переходит в антиферромагнитное состояние. Когда температура понижается до 10 К, появляются спектральные линии с  $g$ -факторами, равными 4.251, 2.065, и узкая линия с  $g$ -фактором 2.002 (рис. 7). Мы предположили, что эти линии относятся к ионам трехвалентного железа, которые замещают ионы иттрия и слабо взаимодействуют с антиферромагнитно упорядоченными ионами железа.

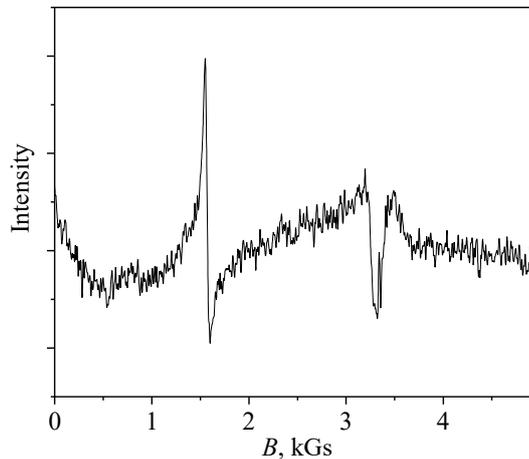


Рис. 7. Спектр ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  в кристалле  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при 3.8 К

Для того чтобы убедиться в правильности данного предположения, выращены кристаллы  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$  с примесью железа и проведены измерения в 8-миллиметровом диапазоне. Обнаружены спектры, принадлежащие примесным ионам трехвалентного железа и находящиеся в разных узлах кристаллической решетки (рис. 8). Линии спектра, которые относятся к ионам, замещающим ионы алюминия или галлия, расщепляются на три составляющие вследствие того, что симметрия этого узла  $C_2$  и только одна ось спектра ЭПР направлена вдоль оси второго порядка. Две другие оси имеют произвольное направление, что приводит к появлению трех магнитно неэквивалентных спектров. Такая ситуация наблюдается для всех спектров, принадлежащих ионам, находящимся в узле  $C_2$ . Это спектры ионов  $\text{Cr}^{3+}$  [15],  $\text{Ti}^{3+}$  [16],  $\text{Co}^{2+}$  [17]. Ионы, которые замещают иттрий, находятся в узле с симметрией  $D_3$ . Поскольку все эти узлы эквивалентны, наблюдается единственный спектр ЭПР, который можно описать соответствующим спиновым гамильтонианом [18]:

$$H = \beta \mathbf{V}gS + \frac{1}{3}b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{60}(b_4^0 O_4^0 + b_4^3 O_4^3), \quad (1)$$

где  $\beta$  – магнетон Бора,  $\mathbf{V}$  – вектор магнитной индукции,  $S$  – оператор электронного спина,  $b_n^m$  – определяемые параметры,  $O_n^m$  – спиновые операторы Стивенса [14]. В результате обработки экспериментальных данных и расчета параметров  $b_n^m$  при комнатной температуре получены результаты, представленные в таблице.

Таблица

Параметры спинового гамильтониана (1)

Кристалл	$g_z = g_x = g_y$	$b_2^0, \text{cm}^{-1}$	$b_4^0, 10^{-4}\text{cm}^{-1}$
YAl <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	$2.084 \pm 0.001$	$0.1245 \pm 0.0012$	$22 \pm 2$
YGa <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	$2.036 \pm 0.001$	$0.0950 \pm 0.0012$	$0.52 \pm 2$

Параметр  $b_4^3$  значимо не улучшает результат, и поэтому при описании спектра можно ограничиться только аксиальными членами спинового гамильтониана. В результате получаем, что  $g$ -фактор практически изотропный, а начальное расщепление спектра определяют два параметра:  $b_2^0, b_4^0$ .

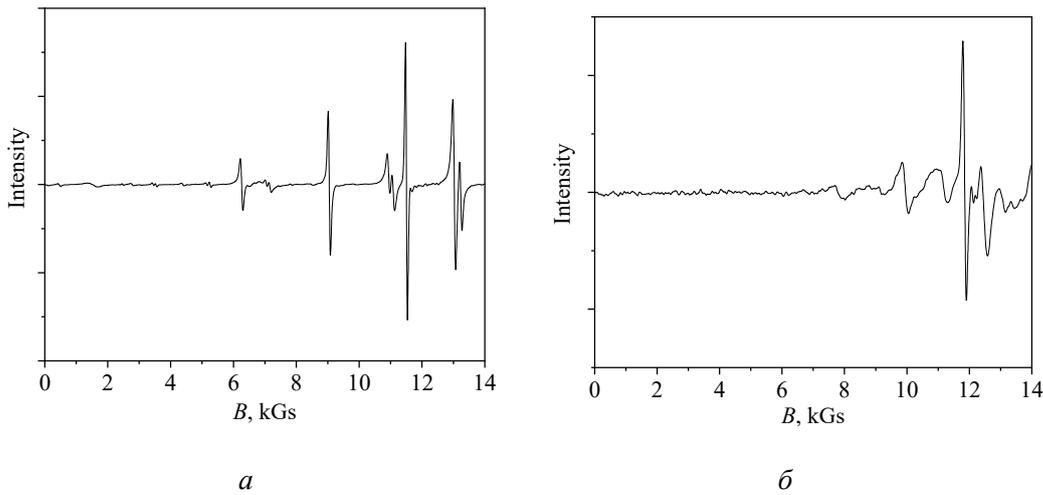


Рис. 8. Спектры ЭПР примесных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в кристаллах  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (а) и  $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$  (б) при 297 К

### Заключение

Исследованы кристаллы  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в парамагнитной фазе, вплоть до температуры перехода в антиферромагнитное состояние. Наблюдается единственная линия поглощения ЭПР: в  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$  ее ширина 320 Gs ( $B \parallel C_3$ ) и 265 Gs ( $B \perp C_3$ ); в  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  она изменяется от 240 Gs ( $B \parallel C_3$ ) до 200 Gs ( $B \perp C_3$ ). Анизотропия вызвана воздействием кристаллического поля. Несмотря на то, что по данным измерений теплоемкости пере-

ход в антиферромагнитную фазу фиксируется в  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при 34 К, а в  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  – при 38 К, линия поглощения ЭПР наблюдается при температурах до 25 К. При температурах ниже 10 К и до низшей температуры 3.8 К, полученной в эксперименте, появляются линии ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , которые замещают ион иттрия, находящийся в узле решетки с симметрией  $D_3$ . Для подтверждения данного факта выращены диамагнитные аналоги  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$  с примесью железа, в которых обнаружены спектры ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в узле с симметрией  $D_3$  и определены параметры спинового гамильтониана, описывающие их свойства.

1. *J. Liu, Y. Wan, X. Tian, Z. Zhou, W. Han, J. Li, H. Zhang, J. Wang*, Appl. Phys. **B111**, 233 (2013).
2. *D. Jaque, J. Capmany, J. García Solé*, Appl. Phys. Lett. **75**, 325 (1999).
3. *W. Liang, X.H. Zhang, J. Xia, G.Y. Jin, L.J. Xu, G.C. Sun, Z.M. Zhao*, Laser Phys. **21**, 861 (2011).
4. *P. Wang, J.M. Dawes, P. Dekker, J.A. Piper*, Opt. Commun. **174**, 467 (2000).
5. *P.A. Burns, J.M. Dawes, P. Dekker, J.A. Piper, J. Li, J.Y. Wang*, Opt. Commun. **207**, 315 (2002).
6. *N.I. Leonyuk, V.V. Maltsev, E.A. Volkova, O.V. Pilipenko, E.V. Koporulina, V.E. Kisel, N.A. Tolstik, S.V. Kurilchik, N.V. Kuleshov*, Opt. Mater. **30**, 161 (2007).
7. *A.D. Balaev, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, S.G. Ovchinnikov, S.A. Kharlamova*, J. Magn. Magn. Mater. **258**, 532 (2003).
8. *F. Yen, B. Lorenz, Y.Y. Sun, C.W. Chu, L.N. Bezmaternykh, A.N. Vasiliev*, Phys. Rev. **B73**, 054435 (2006).
9. *M.I. Kobets, K.G. Dergachev, S.L. Gnatchenko, E.N. Khatsko, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim*, Low Temp. Phys. **40**, 629 (2014).
10. *А.А. Мухин, Г.П. Воробьев, В.Ю. Иванов, А.М. Кадомцева, А.С. Наружная, А.М. Кузьменко, Ю.Ф. Попов, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим*, Письма в ЖЭТФ **93**, 305 (2011).
11. *K.C. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu*, Phys. Rev. **B83**, 180417(R) (2011).
12. *N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk*, Prog. Cryst. Growth **31**, 179 (1995).
13. *V.P. Dyakonov, R. Szymczak, A.D. Prokhorov, E. Zubov, A.A. Prokhorov, G. Petrakovskii, L. Bezmaternykh, M. Berkowski, V. Varyukhin, H. Szymczak*, Eur. Phys. J. **B78**, 291 (2010).
14. *А. Альтшуллер, Б.М. Козырев*, Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп, Наука, Москва (1972).
15. *А.А. Прохоров, Л.Ф. Черныш, А.Д. Прохоров*, ФТВД **27**, № 3, 90 (1995).
16. *G. Wang, H.G. Gallagher, T.P.J. Han, B. Henderson, M. Yamaga, T. Yosida*, J. Phys. Condens. Matter **9**, 1649 (1997).
17. *А.А. Прохоров, Л.Ф. Черныш, А.Д. Прохоров*, ФТВД **28**, № 2, 60 (2018).
18. *А. Абрагам, Б. Блини*, Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, Мир, Москва (1972).

*A.A. Prokhorov, R. Minikaev, Z.F. Kravchenko, A.D. Prokhorov*

RESONANCE FEATURES OF THE  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  AND  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$   
ANTIFERROMAGNETS

The results of the studies of the resonance features of the crystals of  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$  and  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  in a wide temperature range are presented. In the paramagnetic phase, one exchange-contracted line of the EPR absorption is observed and characterized by the Lorentz shape. Anisotropy of the line width and the  $g$ -factor is associated with the effect of the crystal field. In the vicinity of the phase transition, the widening and the shift of the line occurs. At the temperature below 10 K, the EPR absorption lines of the  $\text{Fe}^{3+}$  ions are found in the antiferromagnetic phase. Iron substitutes an yttrium ion, and it does not interact with the ions incorporated into the ordered phase. In the diamagnetic analogues of iron-doped  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$   $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ , the spectra of  $\text{Fe}^{3+}$  in a node of symmetry  $D_3$  are registered and the parameters of the related spin Hamiltonian are calculated.

**Keywords:** EPR spectra, spin Hamiltonian, ferroborate, antiferromagnet

**Fig. 1.** Derivative of the absorption line in the  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  crystal

**Fig. 2.** Angular dependences of the width of absorption line in  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (a) and  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (b) in plane  $(\bar{1}2\bar{1}0)$

**Fig. 3.** Angular dependences of the  $g$ -factor in  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (a) and  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (b) in plane  $(\bar{1}2\bar{1}0)$

**Fig. 4.** Temperature dependences of the resonance value of the EPR absorption line in  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (a) and  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (b)

**Fig. 5.** Temperature dependences of the width of the EPR absorption line in  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (a) and  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (b)

**Fig. 6.** Integral temperature dependence of the EPR absorption line in  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$

**Fig. 7.** EPR spectrum of  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  at 3.8 K

**Fig. 8.** EPR spectra of the doping ions of  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (a) and  $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$  (b) at 297 K

PACS: 65.40.Gr, 75.30.Sg, 75.47.Np

В.И. Вальков<sup>1</sup>, А.В. Головчан<sup>1</sup>, О.Е. Ковалёв<sup>1</sup>, И.Ф. Грибанов<sup>1</sup>, В.И. Митюк<sup>2</sup>

## МОДЕЛЬ ЗАКАЛКИ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ОБРАЗЦА $\text{NiMn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{Ge}$ С РАЗМЫТЫМ СТРУКТУРНЫМ ПЕРЕХОДОМ 1-ГО РОДА

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

<sup>2</sup>НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск

Статья поступила в редакцию 4 июня 2024 года

*В рамках теории взаимодействующих параметров порядка магнитной и структурной подсистем проведено моделирование процессов закалки применительно к твердым растворам  $\text{NiMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ge}$ . Показано, что при теоретическом описании магнитокалорических свойств, приобретенные в результате закалки, воспроизводятся при уменьшении величин фурье-компонент межъядерных взаимодействий структурной подсистемы. В качестве примера исследований рассмотрен образец  $\text{NiMn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{Ge}$ , в котором разнесенные по температуре до закалки магнитный и структурный переходы совмещаются после закалки в единый размытый магнитоструктурный переход 1-го рода. Получено качественное соответствие между модельными и экспериментальными магнитокалорическими результатами.*

**Ключевые слова:** размытый переход 1-го рода, параметры структурного и магнитного порядков, магнитокалорический эффект, закаленный, отожженный

### Введение

При исследованиях магнитных свойств твердых растворов  $\text{NiMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ge}$  было установлено, что магнитоструктурные диаграммы образцов обладают существенными различиями в зависимости от их термической предыстории [1–3]. Имеются в виду различия в свойствах для образцов с одинаковым химическим составом, но различием в способах термической обработки в твердофазном состоянии после сплавления исходных компонент. В этом отношении наиболее существенными различиями в плане магнитокалорических свойств обладают образцы с  $x \leq 0.18$ , в частности  $\text{NiMn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{Ge}$ .

В отожженном образце температуры лабильности  $T_{i2}$ ,  $T_{i1}$  размытого структурного перехода 1-го рода  $\text{PM}_{\text{hex}}(P6_3/mmc) \leftrightarrow \text{PM}_{\text{orth}}(Pnma)$  между гексагональной  $\text{PM}_{\text{hex}}(P6_3/mmc)$  и орторомбической  $\text{PM}_{\text{orth}}(Pnma)$  парамагнитными фазами более чем на 100 К выше температуры Нееля  $T_N$  изоструктурного перехода 2-го рода  $\text{PM}_{\text{orth}}(Pnma) \rightarrow \text{NM}_{\text{orth}}(Pnma)$  между орторомбическими парамагнитной  $\text{PM}_{\text{orth}}(Pnma)$  и геликоидальной  $\text{NM}_{\text{orth}}(Pnma)$  фазами. Эти разнесенные переходы являются причиной су-

существования четырехпиковой структуры для температурной зависимости изменения «изотермической» энтропии  $\Delta S^M(T)_{\Delta H}$ .

Совмещение обоих переходов под давлением для отожженного образца [4–6] или закаленного образца [1,3] приводит к размытому магнитоструктурному переходу 1-го рода  $PM_{\text{hex}}(P6_3/mmc) \leftrightarrow NM_{\text{orth}}(Pnma)$  с двухпиковой структурой  $\Delta S^M(T)_{\Delta H}$  и к значительному увеличению магнитокалорического эффекта.

В настоящей работе в рамках теории размытых переходов [7–9] проведено исследование магнитоструктурных и магнитокалорических особенностей  $NiMn_{0.89}Cr_{0.11}Ge$  при наложении условий, моделирующих свойства закаленного образца.

### 1. Методики приготовления и измерения образцов

Исследуемые образцы были приготовлены индукционной плавкой исходных элементов Mn, Cr, Ni, Ge, взятых в соответствующих пропорциях.

Полученные слитки помещали в откачанные кварцевые ампулы и отжигали при температуре 850°C в течение 100 h. Одну часть образцов от температуры отжига закаляли путем быстрого переноса ампул в воду и последующего их разрушения. Эти образцы будем называть закаленными. Вторую часть медленно охлаждадали вместе с печью; к этим образцам применяем термин «отожженные».

Магнитокалорические свойства системы  $NiMn_{1-x}Cr_xGe$  определяются изменением магнитной части энтропии  $\Delta S^M(T)_{\Delta H} = S^M(T, H) - S^M(T, 0)$  при адиабатическом (ad) изменении магнитного поля. Связь между изменениями энтропии и температуры образца при этом дается формулой [5]:

$$\Delta T_{\text{ad}}(T)_{\Delta H} = -\frac{T}{(C_p)_{H,T}} \Delta S^M(T)_{\Delta H}, \quad (1)$$

где  $(C_p)_{H,T}$  – соответствующая теплоемкость образцов.

Оценку магнитокалорических возможностей образца в настоящей работе осуществляли по результатам измерений изменения энтропии  $\Delta S^M(T)_{\Delta H}$  в изотермических условиях изменения магнитного поля (изотермической энтропии) с применением соотношения Максвелла:

$$\Delta S^M(T)_{\Delta H} = \int_0^{H_0} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH, \quad (2)$$

где  $M$  – намагниченность вдоль магнитного поля  $H$ .

Для измерения температурных зависимостей намагниченности  $M(T)$  в постоянном магнитном поле до 9.7 кОе использовали маятниковые весы. Результатами измерений были наборы зависимостей  $M(T)$ , построенные в диапазоне магнитных полей  $\Delta H = 9.7$  кОе с шагом 1.5 кОе. Затем для использования соотношения (2) эти зависимости перестраивали в наборы полевых изотермических зависимостей  $M(H)$ . Этот метод позволяет избежать ряд неопределенностей, связанных с гистерезисными явлениями при переходах 1-го рода.

Расчетные результаты, полученные из соотношения Максвелла, использовали как экспериментальные данные при оценке прямых модельных вычислений  $\Delta S^M(T)_{\Delta H} = S^M(T, H) - S^M(T, 0)$ .

## 2. Исходные положения теории размытых переходов

Исходим из предположения, что  $\text{NiMn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{Ge}$  в области температур структурного парамагнитного перехода  $\text{PMhex}(P6_3/mmc) \leftrightarrow \text{PMorth}(Pnma)$  представляет собой неоднородную систему, состоящую из двух хаотически распределенных областей, каждая из которых является одной из двух гомогенных фаз. Каждая гомогенная область рассматривается как зародыш соответствующей фазы: орторомбической фазы 1 с группой симметрии  $Pnma$  (далее –  $\text{orth}(Pnma)$ ) или гексагональной фазы 2 с группой симметрии  $P6_3/mmc$  (далее –  $\text{hex}(P6_3/mmc)$ ). В предельном случае невзаимодействующих зародышей причиной изменения соотношения между относительными числами зародышей соответствующих фаз  $L_1, L_2$  будет энтропия смешения [9], которую при условии  $L_1 + L_2 = 1$  выражаем формулой

$$S = -k_B [L_1 \ln L_1 + L_2 \ln L_2] \equiv -k_B [L_1 \ln L_1 + (1 - L_1) \ln (1 - L_1)]. \quad (3)$$

Тогда согласно [9] зависимость  $L_1(T)$  приводим к виду

$$L_1(T) = \left[ 1 + \exp\left(\frac{\Delta U_{12}}{k_B T}\right) \right]^{-1}, \quad (4a)$$

$$\Delta U_{12} = (\tilde{\Omega}_1 - \tilde{\Omega}_2)g + (\tilde{\alpha}_1 - \tilde{\alpha}_2)g^{2/3}. \quad (4b)$$

В формулах (3), (4)  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $\tilde{\Omega}_1, \tilde{\Omega}_2$  – равновесные термодинамические потенциалы (ТП), вычисленные соответственно для фаз  $\text{orth}(Pnma), \text{hex}(P6_3/mmc)$  в рамках подходящей микроскопической модели для гомогенного состояния образца;  $g$  – среднее число структурных единиц (элементарных ячеек) в частице соответствующих фаз;  $\tilde{\alpha}_1, \tilde{\alpha}_2$  – ТП, связанные с образованием формы поверхности зародыша в соответствующих фазах.

Далее полагаем, что зависимость  $L_1(T)$  может ассоциироваться с температурной зависимостью  $X\text{-Int}_{\text{orth}}(T)$  [7–8], описывающей относительное изменение содержания ромбической фазы в образце в области парамагнитного структурного перехода 1-го рода  $\text{PMhex}(P6_3/mmc) \leftrightarrow \leftrightarrow \text{PMorth}(Pnma)$ . Температурную зависимость  $X\text{-Int}_{\text{orth}}(T)$  определяем методом рентгенофазового (X) анализа по изменению интенсивностей дифракционных максимумов сменяющихся фаз.

При использовании обменно-структурной модели взаимодействующих параметров магнитного  $y$  и структурного  $Q_0$  порядков [4,10], описывающей точечные (неразмытые) переходы 1-го рода  $\text{PMhex}(P6_3/mmc) \leftrightarrow \leftrightarrow \text{HM,PMorth}(Pnma)$  в идеальной однородной системе из  $N_0 \gg g$  элементарных гексагональных ячеек, полагаем

$$\tilde{\Omega}_1 = \Omega(\text{orth}) / N_0 \equiv \Omega(Q_0, y, e_1, T, P, H) / N_0, \quad (5)$$

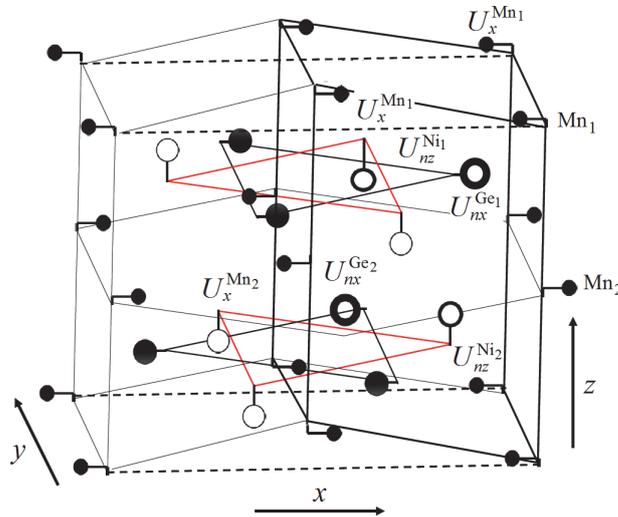
$$\tilde{\Omega}_2 = \Omega(\text{hex}) / N_0 \equiv \Omega(Q_0 = 0, y, e_1, T, P, H) / N_0, \quad (6)$$

где  $Q_0, y$  – значения равновесных параметров соответственно структурного и магнитного порядков;  $e_1 \equiv e_1(Q_0, y, P, T)$  – объемная деформация;  $\Omega(Q_0, y, T, P, H) \equiv \Omega_1$  и  $\Omega(Q_0 = 0, y, T, P, H) \equiv \Omega_2$  – равновесные ТП, вычисленные соответственно для орторомбического и гексагонального магнитоупорядоченного  $y \neq 0, H \geq 0$  (парамагнитного  $y \geq 0, H \geq 0$ ) состояний.

Величину  $(\tilde{\alpha}_1 - \tilde{\alpha}_2)g^{2/3}$ , описывающую влияние формы поверхности зародышей, аппроксимируем выражениями

$$(\tilde{\alpha}_1 - \tilde{\alpha}_2)g^{2/3} = g^{2/3} \Delta\alpha_{12}(\Omega_1, \Omega_2) \equiv g^{2/3} (n_1^{c,h} \tilde{\Omega}_1 - n_2^{c,h} \tilde{\Omega}_2), \quad (7)$$

где числа  $|n_{1,2}^{c,h}| \ll 1$  – параметры модели, определяющие подстройку зависимостей  $L_1(T) \equiv L_{1c}(T)$  при охлаждении ( $n_{1,2}^c$ ) и  $L_1(T) \equiv L_{1h}(T)$  при нагреве ( $n_{1,2}^h$ ) гетерогенной системы. При этом значения однажды выбранных чисел  $n_{1,2}^{c,h}$  и  $g$  полагаем не зависящими от давления и магнитного поля. В качестве параметров структурного порядка выбираем статистическое среднее  $Q_0 = \langle Q_n \rangle$  относительной амплитуды  $Q_n$  замороженной локальной моды  $n$ -й гексагональной ячейки. Переменная  $Q_n$  описывает групповые смещения атомов Ni и Ge в выбранной  $n$ -й гексагональной ячейке (рис. 1).



**Рис. 1.** Локальные оптические смещения  $U_{nz}^{Ni_1}, U_{nz}^{Ni_2}$  и  $U_{nx}^{Ge_1}, U_{nx}^{Ge_2}$  атомов соответственно Ni и Ge, относящиеся к  $n$ -й гексагональной ячейке MnNiGe типа Ni<sub>2</sub>In (показана жирными линиями): ● – Mn; ○, ⊙ – атомы соответственно Ge, Ni, принадлежащие,  $n$ -й ячейке; ●, ○ – атомы соответственно Ge, Ni, которые не принадлежат  $n$ -й ячейке; штриховыми линиями выделен базисный участок орторомбической ячейки типа TiNiSi;  $U_{nx}^{Mn_1}, U_{nx}^{Mn_2}$  – нелокальные, принадлежащие разным ячейкам, оптические смещения атомов Mn<sub>1</sub>(Mn<sub>2</sub>)

### 3. Исходная модель точечных структурных переходов в отожженных и закаленных образцах NiMn<sub>0.89</sub>Cr<sub>0.11</sub>Ge

Выражение для неравновесного ТП в обменно-структурной модели точечных переходов [4,10] является суммой ТП трех подсистем: упругой  $\Omega_e$ , спиновой  $\Omega_s$  и структурной  $\Omega_Q$ :

$$\Omega = \Omega_e + \Omega_s + \Omega_Q. \quad (8)$$

ТП структурной подсистемы  $\Omega_Q$  из  $N_0$  структурных единиц на единицу объема в приближении смещенного гармонического осциллятора представим в виде

$$\Omega_Q = U(Q_0, \sigma) - TS(T, \sigma). \quad (9)$$

Здесь

$$\begin{aligned} U(Q_0, \sigma) &= N_0 \frac{\omega^2}{2} (Q_0^2 + \sigma) + N_0 \frac{\gamma}{4} (Q_0^4 + 6Q_0^2\sigma + 3\sigma^2) + \\ &+ N_0 \frac{\Gamma}{6} (Q_0^6 + 15Q_0^4\sigma + 45Q_0^2\sigma^2 + 15\sigma^3) - \frac{1}{2} N_0 V_0 (e_1, e_2) Q_0^2; \\ S(T, P, H) &= \frac{N_0 k_B}{2} \ln \sigma(T); \end{aligned}$$

$\sigma = \langle (Q_n - Q_0)^2 \rangle$ ,  $Q_0 = \langle Q_n \rangle$  рассматриваются как независимые переменные ТП;  $e_1 = e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}$  – объемные упругие деформации;  $e_2 = e_{xx} - e_{yy}$  – упругие деформации в базисной плоскости  $xu$ , описывающие ромбические искажения орторомбической ячейки как целого в результате возникновения оптических смещений атомов  $U_{nz}^{Ni_1}$ ,  $U_{nz}^{Ni_2}$  и  $U_{nx}^{Ge_1}$ ,  $U_{nx}^{Ge_2}$ ;  $e_{ii}$  – упругие деформации вдоль соответствующих осей.

Явные выражения для остальных ТП приводятся в работах [4,10]. Выражение для полного неравновесного ТП системы с гексагональным магнитным упорядочением спинов  $s$ , принадлежащих  $N$  атомам Mn, имеет вид

$$\begin{aligned} \Omega &= N(h - 2\mu_0 \mathbf{H} \mathbf{U}_n^k) \gamma s / 2 - k_B N T \ln z(X) + U(Q_0, \sigma) - \\ &- T \frac{k_B}{2} N_0 \ln \sigma + \Omega_e(e_1, e_2, T, P), \end{aligned} \quad (10)$$

где  $\mathbf{U}_n^k \equiv \mathbf{U}_n^k(\mathbf{q}) = [\cos(\mathbf{q} \mathbf{R}_n^k) \sin \vartheta, \sin(\mathbf{q} \mathbf{R}_n^k) \sin \vartheta, \cos \vartheta]$  – единичный вектор, определяющий направление среднего пространственно-периодического поля  $\mathbf{h} = h \mathbf{U}_n^k$  для атомного спина  $s$  в позиции  $\mathbf{R}_n^k$  в присутствии внешнего магнитного поля  $\mathbf{H} = [0, 0, H]$ ;  $\vartheta$  – угол между  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{h}$ ;  $\mathbf{q} = [0, 0, q_a]$  – волновой вектор геликоидальной структуры;  $z(X) = \text{Spe}^{\beta \hat{m}} \equiv \sum_{m_s=-s}^s e^{\beta h m_s}$ ;

$X = h s / k_B T$ ;  $\hat{m} = \mathbf{U}_n^k \hat{s}_n^k = \hat{m}_n^k$ ;  $m_s$  – собственное значение оператора проек-

ции спинового оператора  $\hat{s}_n^k$  на направление среднего пространственно-периодического поля  $\mathbf{h} = h\mathbf{U}_n^k$   $k$ -го атома в  $n$ -й элементарной ячейке (структурной единице) исходной гексагональной решетки.

Равновесные переменные  $y \equiv y(T)$ ,  $Q_0 \equiv Q_0(T)$ ,  $e_1 \equiv e_1[T, P, Q_0(T), y(T)]$ ,  $e_2 \equiv e_2[Q_0(T)]$ ,  $\sigma \equiv \sigma[T, Q_0(T)]$  и  $\vartheta$  являются решениями уравнений состояния при заданных значениях давления  $P$  и магнитного поля  $H$ :

$$(\partial\Omega/\partial Q_0) = 0, (\partial\Omega/\partial y) = 0, (\partial\Omega/\partial\sigma) = 0, (\partial\Omega/\partial e_1) = 0, (\partial\Omega/\partial\vartheta) = 0. \quad (11)$$

Последние три уравнения имеют решения в аналитическом виде. Первые два приводятся к следующему виду и решаются численно

$$(\partial\Omega/\partial Q_0) = 0, \quad (12a)$$

$$y = B_s(X). \quad (12b)$$

Здесь  $B_s(X) = \left[ \left( \frac{1}{2s+1} \right) \coth \frac{1}{2s+1} X - \left( \frac{1}{2s} \right) \coth \frac{1}{2s} X \right]$  – функция Бриллюэна.

Зависимость модуля пространственно-неоднородного поля  $h \equiv h[H, |Q_0|^{10/9}, Q_0^2, |Q_0|^{10/9} e_1, y]$  от параметров структурного порядка  $Q_0$  и объемных деформаций  $e_1$  [10] приводит к взаимосвязи между спиновой, структурной и упругой подсистемами.

При подстановке решений уравнений состояния (11), (12) в правую часть (10) получим значения равновесных ТП  $\Omega(\text{orth})$ ,  $\Omega(\text{hex})$ , фигурирующих в (5), (6).

Анализ решений (12) показал следующее. При  $\omega^2 > 0$  отличные от нуля решения  $Q_0$  определяются конкуренцией между фурье-компонентой межъячеечного взаимодействия  $V_0$  и оставшимися в  $U(Q_0, \sigma)$  компонентами внутриячеечных взаимодействий. В зависимости от соотношения между этими энергетическими постоянными могут реализоваться два реалистических случая.

1. При  $V_0 > V_{0k} > \omega^2$  температуры лабильности  $T_{t2}$  и  $T_{t1}$  структурного перехода 1-го рода  $\text{PMhex}(P6_3/mmc) \leftrightarrow \text{PMorth}(Pnma)$  в парамагнитной области структурной подсистемы значительно превосходят температуру возможного магнитного упорядочения в спиновой подсистеме. Существующее спин-структурное взаимодействие слабо сказывается на характере магнитного перехода, значительно удаленного по температуре. Поэтому магнитное упорядочение реализуется как переход 2-го рода  $\text{PMorth}(Pnma) \rightarrow \text{NMorth}(Pnma)$ . Данный случай характерен для отожденного образца  $\text{NiMn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{Ge}$ .

2. При  $\omega^2 < V_0 < V_{0k}$  конкуренция между внутри- и межъячеечными взаимодействиями приводит к значительному понижению характерных температур структурного перехода. В таком случае возрастает роль взаимодействия между спиновой и структурной подсистемами. Это может привести к

исчезновению отдельных структурных и магнитных переходов и к реализации единого магнитоструктурного перехода 1-го рода  $PM_{\text{hex}}(P6_3/mmc) \leftrightarrow \leftrightarrow NM_{\text{orth}}(Pnma)$ .

Случай 2 реализуется для закаленного образца  $NiMn_{0.89}Cr_{0.11}Ge$ . Фактическая реализация этого случая возможна, если под действием закалки замораживается определенное менее стабильное распределение атомов. Например, такое распределение, когда атомы Ni и Ge меняются позициями. Это не нарушает исходную гексагональную симметрию, но, возможно, понижает устойчивость потенциально возможной орторомбической симметрии, что приводит к снижению температур лабильности  $T_{i2}$  и  $T_{i1}$ . При моделировании свойств отожженного и закаленного образцов будем исходить из случаев 1 и 2 по отношению к величинам  $V_0$ .

#### 4. Магнитокалорические и магнитоструктурные эффекты закаленного образца в модели размытых структурных переходов

Для описания магнитоструктурных особенностей в модели размытых структурных переходов используем, как и в работах [7,8], трансформационные соотношения для параметров магнитного  $y$  и структурного  $Q_0$  порядков. В модели размытых переходов их равновесные значения, вычисленные из уравнений состояния (10), преобразуются к виду

$$y_{c,h}^*(T) = y(T)L_{1c,h}(T), \quad (13a)$$

$$Q_{0c,h}^*(T) = Q_0(T)L_{1c,h}(T). \quad (13b)$$

Термодинамические функции от переменных  $y$  и  $Q_0$  переходят в функции от  $y^*$  и  $Q_0^*$ . Так, температурная зависимость энтропии  $\Delta S \equiv S[Q_0(T), y(T, H), T, H, P] - S[Q_0(T), y(T, 0), T, 0, P]$  в точечном описании [4,10] переходит в зависимость  $\Delta S^* \equiv S[Q_0^*(T), y^*(T, H), T, H, P] - S[Q_0^*(T), y^*(T, 0), T, 0, P]$  [7,8]. Температурные зависимости обратной парамагнитной восприимчивости в области температур парамагнитного структурного перехода  $PM_{\text{hex}}(P6_3/mmc) \leftrightarrow PM_{\text{orth}}(Pnma)$  трансформируются [7,8] по схеме

$$\chi_{c,h}^{-1}(T) \equiv \chi_{c,h}^{-1}[T, H = H_0] = \frac{H_0}{M[y_{c,h}(T, H_0)]} \rightarrow \frac{H_0}{M[y_{c,h}^*(T, H_0)]}, \quad (14)$$

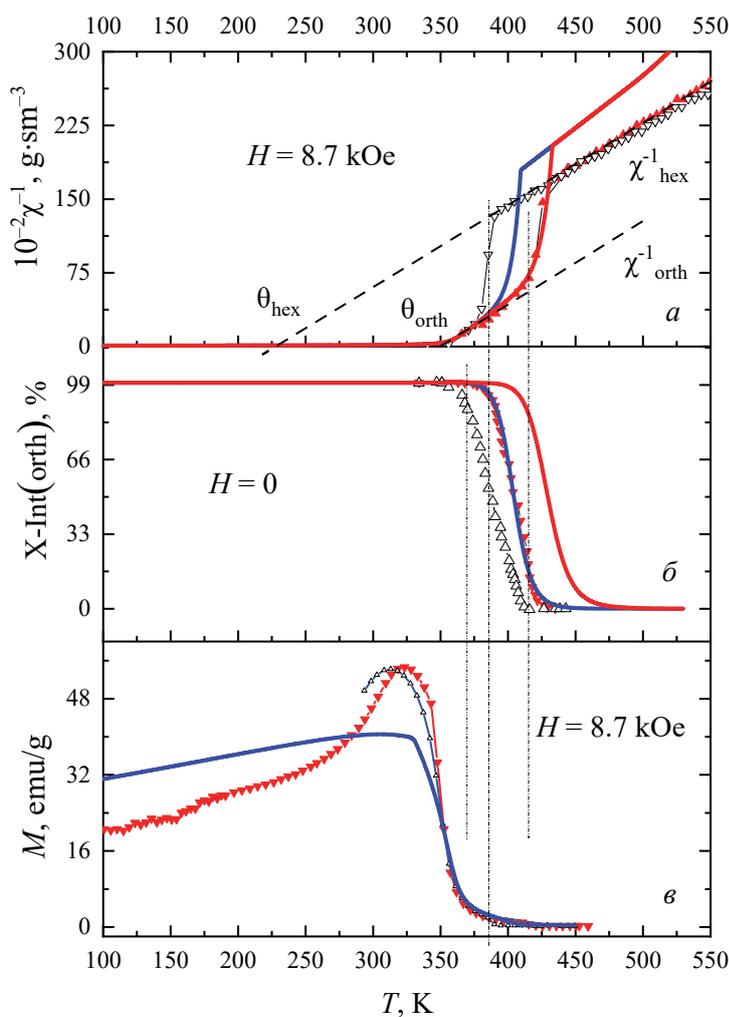
где  $M[y_{c,h}(T, H_0)]$  – теоретические значения удельной намагниченности при охлаждении/нагреве образца.

При выборе постоянных модели для отожженного и закаленного образцов ориентируемся на следующий набор экспериментальных данных.

1. Температурные зависимости изменения содержания орторомбической фазы в области структурного  $PM_{\text{hex}}(P6_3/mmc) \leftrightarrow PM_{\text{orth}}(Pnma)$  и магнито-структурного  $PM_{\text{hex}}(P6_3/mmc) \leftrightarrow NM_{\text{orth}}(Pnma)$  размытых переходов 1-го ро-

да. Эти зависимости сопоставляются с теоретическими зависимостями  $L_1(T)$ , выбранными для описания магнитоструктурных состояний в отожженном и закаленном образцах.

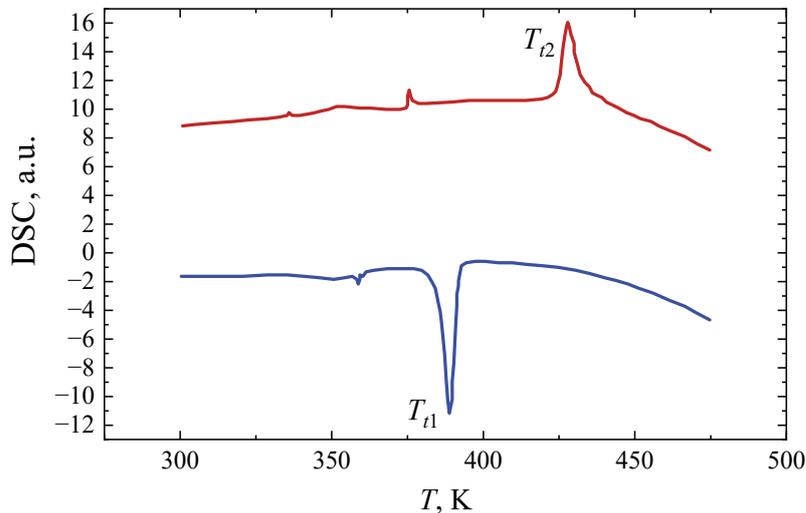
2. Интервал температур лабильности  $T_{t1}$ ,  $T_{t2}$  размытых структурных и магнитоструктурных переходов 1-го рода и температура Нееля изоструктурного  $P\text{Morth}(Pnma)$ – $\text{NMorth}(Pnma)$  перехода  $T_N$  при атмосферном давлении для отожженных и закаленных образцов.



**Рис. 2.** Совмещенные экспериментальные [4,6,10] (символы) и теоретические (линии) температурные зависимости магнитоструктурных характеристик при атмосферном давлении. Модельные зависимости рассчитаны для  $g = 190$ . Здесь и далее синие/красные линии соответствуют охлаждению/нагреву; незаполненные/заполненные символы – охлаждению/нагреву

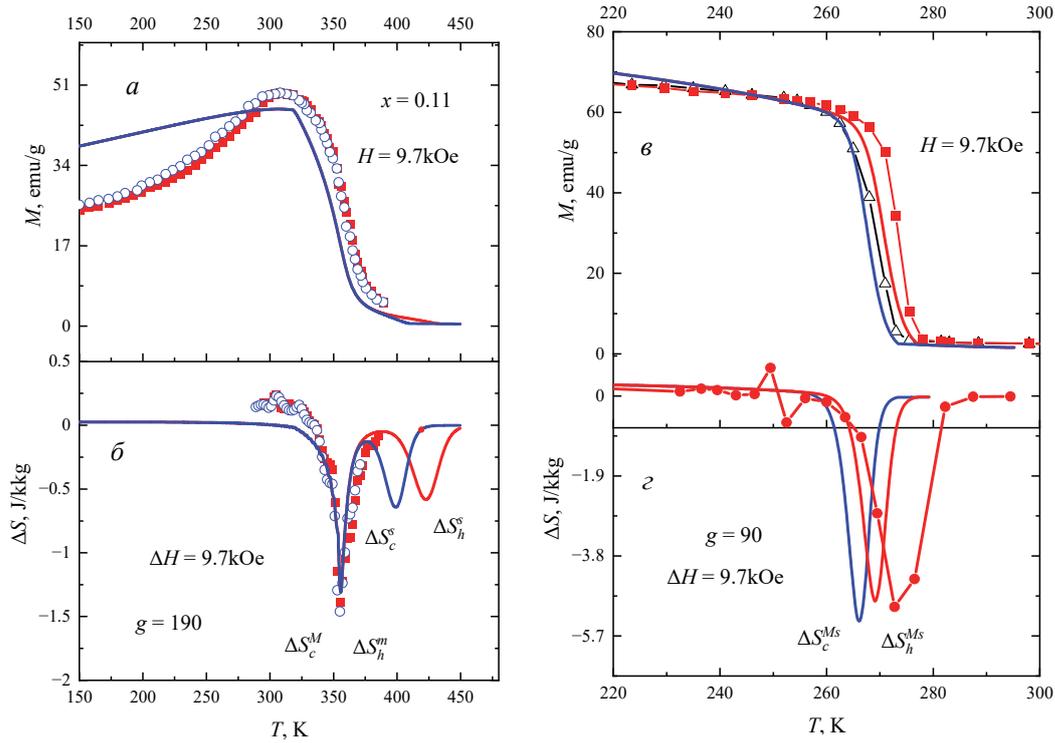
На рис. 2 и 3 приведены экспериментальные и теоретические зависимости, измеренные различными авторами, которые дают возможность выбрать постоянные ТП для отожженного образца. Экспериментальные температурные зависимости обратной восприимчивости  $\chi(T)^{-1}$  (рис. 2,а) позволяют определить парамагнитные температуры Кюри  $\theta_{\text{hex}} < \theta_{\text{orth}}$  и области размы-

тости парамагнитного структурного перехода  $\text{PMhex}(P6_3/mmc) \leftrightarrow \text{PMorth}(Pnma)$ . Напрямую эта область находится из плавной температурной зависимости интенсивности  $X\text{-Int}_{\text{orth}}(T)$  (рис. 2,б), которую определяли методом рентгенофазового анализа по изменению интенсивностей дифракционных максимумов сменяющихся фаз: орторомбической  $\text{orth}(Pnma)$  и гексагональной  $\text{hex}(P6_3/mmc)$ . Изменение намагниченности при изоструктурном переходе 2-го рода  $\text{PMorth}(Pnma)\text{-NMorth}(Pnma)$  приведено на рис. 2,в. Теоретические зависимости, совмещенные с экспериментальными кривыми на рис. 2, позволяют верифицировать модельные результаты. Данные дифференциально-термического анализа, приведенного на рис. 3, дают представление о калорических свойствах высокотемпературного структурного перехода 1-го рода  $\text{PMhex}(P6_3/mmc) \leftrightarrow \text{PMorth}(Pnma)$ . Эти зависимости дополняют совмещенные экспериментальные и теоретические температурные зависимости намагниченности  $M(T)$  и энтропии  $\Delta S(T)$  при изотермическом намагничивании образца (рис. 4).



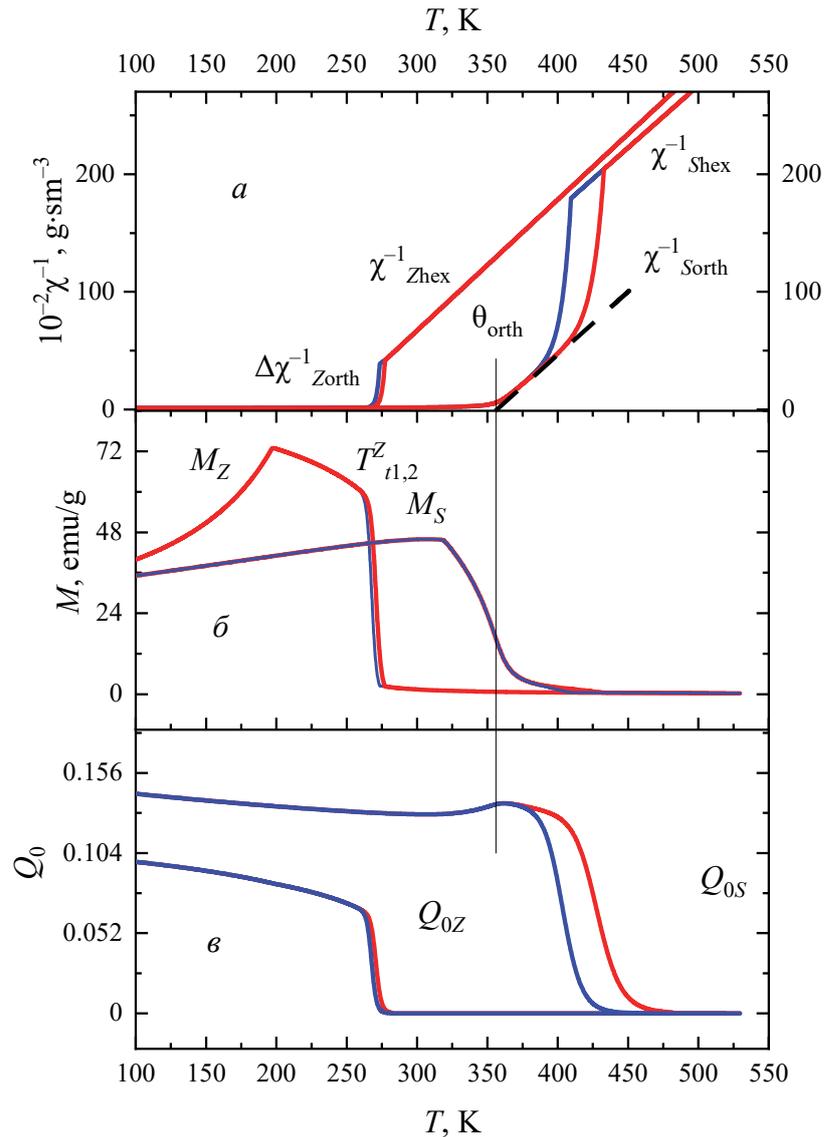
**Рис. 3.** Экспериментальные температурные зависимости дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Пики в ДСК [2] в области температур  $T_{t1} \approx 390$  К,  $T_{t2} \approx 430$  К указывают на поглощение/выделение тепла при охлаждении/нагреве соответственно в парамагнитной области размытого структурного перехода 1-го рода  $\text{PMhex}(P6_3/mmc) \leftrightarrow \text{PMorth}(Pnma)$

Из рис. 4 видно, что четырехпиковая структура изотермической энтропии  $\Delta S^M(T)_{\Delta H}$ ,  $\Delta S^S_{c,h}(T)_{\Delta H}$  для отожженного образца трансформируется к двухпиковой структуре  $\Delta S^{Ms}_{c,h}(T)_{\Delta H}$  для закаленного образца, в котором магнитное упорядочение реализуется как магнитоструктурный переход 1-го рода  $\text{PMhex}(P6_3/mmc) \leftrightarrow \text{NMorth}(Pnma)$  (рис. 4,в). Этот переход становится единственным изменением фазового состояния в образце. Совмещенные температурные зависимости основных магнитоструктурных характеристик отожженного и закаленного образцов на рис. 5 дают представление о характерных особенностях моделирования механизма закалки.



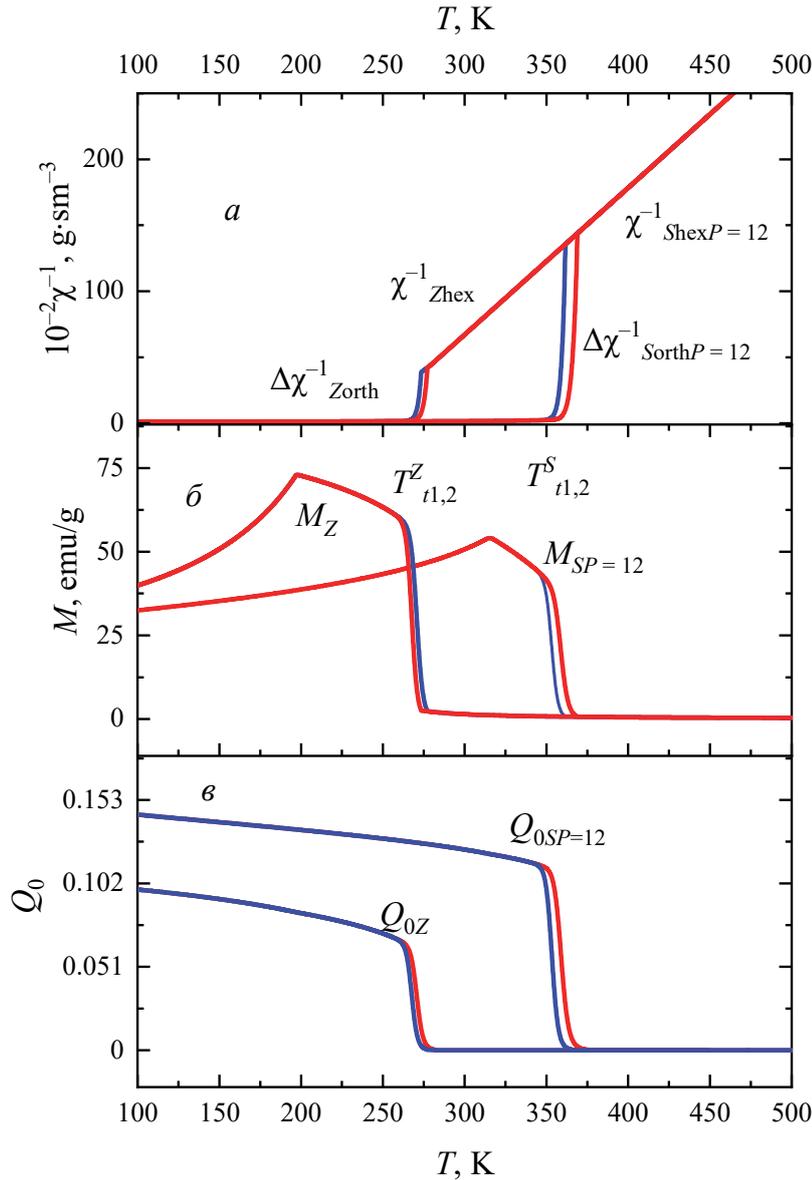
**Рис. 4.** Температурные зависимости намагниченности  $M$  и изменений изотермических энтропий для отожженного ( $a, б$ ) и закаленного ( $в, з$ ) образцов. Символы – эксперимент, линии – теория;  $\Delta S_{c,h}^S(T)_{\Delta H}$ ,  $\Delta S_{c,h}^{Ms}(T)_{\Delta H}$  – пики изменения изотермической энтропии, соответствующие вкладам от изоструктурного магнитного перехода 2-го рода  $PMorth(Pnma)$ – $HMorth(Pnma)$ , размытых структурного  $PMhex(P6_3/mmc) \leftrightarrow \leftrightarrow PMorth(Pnma)$  и магнитоструктурного  $PMhex(P6_3/mmc) \leftrightarrow HMorth(Pnma)$  переходов 1-го рода соответственно при охлаждении ( $c$ ) и нагреве ( $h$ )

Анализ зависимостей на рис. 5 и 6 показывает ряд существенных особенностей воздействия закалки по сравнению с воздействием гидростатического давления, также приводящего к трансформации изоструктурного перехода 2-го рода  $PMorth(Pnma)$ – $HMorth(Pnma)$  к размытому магнитоструктурному переходу 1-го рода  $PMhex(P6_3/mmc) \leftrightarrow HMorth(Pnma)$ . Как видно из рис. 5, 6, использование неравенства  $\omega^2 < V_0 < V_{0k}$  для моделирования закалки (см. способ 2 в разделе 3) приводит к двум особенностям поведения магнитоструктурных характеристик закаленного образца. Во-первых, температуры  $T_{1,2}^Z$  магнитоструктурного перехода 1-го рода закаленного образца существенно ниже двух характерных температур отожженного образца при разных давлениях: 1) температуры  $\theta_{orth}$  изоструктурного перехода 2-го рода  $PMorth(Pnma)$ – $HMorth(Pnma)$  при атмосферном давлении (рис. 5, $a,б$ ) и 2) температур  $T_{1,2}^S$  размытого магнитоструктурного перехода 1-го рода  $PMhex(P6_3/mmc) \leftrightarrow HMorth(Pnma)$  под давлением  $P = 12$  kbar (рис. 6).



**Рис. 5.** Модельные температурные зависимости обратной парамагнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$ , намагниченности  $M$  и параметров структурного порядка  $Q_0$ . Символы  $S$  и  $Z$  относятся соответственно к отожженным и закаленным образцам

Во-вторых, для закаленного образца «скачок» обратной восприимчивости  $\Delta\chi_{Zorth}^{-1}$  почти в пять раз меньше «скачка»  $\Delta\chi_{SorthP=12}^{-1}$  образца в отожженном состоянии под давлением  $P = 12$  kbar (рис. 6,а). Реализуется также почти двукратное уменьшение параметра структурного порядка  $Q_{0Z}$  (рис. 6,б) по сравнению с параметром порядка в отожженном состоянии  $Q_{0S}$  при атмосферном давлении (рис. 5,в) и под давлением  $P = 12$  kbar (рис. 6,в). Данный эффект обусловлен понижением величины  $V_0$ , которая ответственна не только за характерные температуры структурного перехода, но и за абсолютную величину параметра структурного порядка.



**Рис. 6.** Сравнение воздействия закалки и гидростатического давления в рамках используемой модели. Символы  $SP = 12$  соответствуют отожженному образцу при давлении  $P = 12$  kbar

Это означает, что механизмы сближения температур магнитного и структурного переходов, которые приводят к трансформации изоструктурных переходов 2-го рода  $PMorth(Pnma) \rightarrow NMorth(Pnma)$  к размытым магнитоструктурным переходам 1-го рода  $PMhex(P6_3/mmc) \leftrightarrow NMorth(Pnma)$ , под действием давления и закалки качественно различны.

В случае быстрой закалки подобное сближение обусловлено скачкообразной стабилизацией метастабильного структурного состояния образца с менее устойчивой по температуре допустимой ортогональной структурой.

Барическое сближение характерных температур магнитного и размытого структурного переходов происходит в результате постепенной потери устойчивости исходной стабильной орторомбической фазы под действием давления.

Заклучение

Предложенная модель закалки в виде замораживания определенной конфигурации атомов с более низкими значениями температур лабильности конкурирующих орторомбической и гексагональной фаз показывает качественное согласие с экспериментальными данными. В рамках модели при анализе свойств отожженного и закаленного образцов обнаружено, что механизмы сближения температур магнитного и структурного переходов, которые приводят к трансформации изоструктурных переходов 2-го рода  $PMorth(Pnma)$ – $HMorth(Pnma)$  к размытым магнитоструктурным переходам 1-го рода  $PMhex(P6_3/mmc) \leftrightarrow HMorth(Pnma)$ , под действием давления и закалки качественно различны.

1. A. Szytula, S. Baran, T. Jaworska-Gola, M. Marzec, A. Deptuch, Yu. Tyvanchuk, B. Penc, A. Hoser, A. Sivachenko, V. Val'kov, V. Dyakonov, H. Szymczak, J. Alloys Compd. **726**, 978 (2017).
2. V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, J. Appl. Phys. **86**, 565 (1999).
3. В.И. Вальков, А.В. Головчан, В.В. Коледов, В.И. Митюк, И.Ф. Грибанов, В.Д. Запорожец, Б.М. Тодрис, Т.С. Сиваченко, ФТВД **29**, № 3, 5 (2019).
4. В.И. Вальков, А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов, Е.П. Андрейченко, О.Е. Ковалев, В.И. Митюк, А.В. Маширов, ФММ **124**, 1044 (2023).
5. T. Jaworska-Goląb, S. Baran, R. Duraj, M. Marzec, V. Dyakonov, A. Sivachenko, Yu. Tyvanchuk, H. Szymczak, A. Szytula, J. Magn. Magn. Mater. **385**, 1 (2015).
6. И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, В.Д. Запорожец, В.И. Каменев, Л.Д. Клищенко, В.В. Коледов, В.И. Митюк, А.П. Сиваченко, ФТВД **28**, № 3, 13 (2018).
7. В.И. Вальков, А.В. Головчан, О.Е. Ковалев, Н.Ю. Нырков, ФТВД **33**, № 4, 36 (2023).
8. В.И. Вальков, А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов, О.Е. Ковалев, В.И. Митюк, ФТТ **66**, 988 (2024).
9. А. Малыгин, УФН **171**, 187 (2001).
10. В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, Е.П. Андрейченко, О.Е. Ковалев, В.И. Митюк, ФТТ **65**, 1758 (2023).

V.I. Val'kov, A.V. Golovchan, O.Ye. Kovalyov, I.F. Griбанov, V.I. Mityuk

MODEL OF QUENCHING OF A MAGNETOCALORIC SAMPLE OF  $NiMn_{0.89}Cr_{0.11}Ge$  CHARACTERIZED BY THE FIRST-ORDER BLURRED STRUCTURAL TRANSITION

Within the frameworks of the theory of the interacting order parameters of the magnetic subsystem and the structural one, quenching of solid solutions of  $NiMn_{1-x}Cr_xGe$  is modeled. It is shown theoretically that the magnetocaloric features obtained after quenching are reproduced at reduction of the magnitudes of Fourier components of intercell interactions of the structural subsystem. As an example, a sample of  $NiMn_{0.89}Cr_{0.11}Ge$  is considered where the magnetic transition is spaced apart the structural one with respect to temperature before quenching. After the quenching, the transitions form the first-order united blurred magnetostructural transition. A qualitative correspondence between the model results and the experimental ones is obtained.

**Keywords:** first-order blurred transition, structural and magnetic order parameters, magnetocaloric effect, quenched, annealed

**Fig. 1.** Local optical displacements  $U_{nz}^{\text{Ni}_1}$ ,  $U_{nz}^{\text{Ni}_2}$  and  $U_{nx}^{\text{Ge}_1}$ ,  $U_{nx}^{\text{Ge}_2}$  for Ni and Ge atoms related to the  $n$ -th hexagonal cell of MnNiGe of the Ni<sub>2</sub>In type (bold lines): ● – Mn; ⊙, ○ – atoms of Ge, Ni associated with the  $n$ -th cell, respectively; ⊚, ○ – atoms of Ge, Ni outside the  $n$ -th cell; dashed lines mark the basic segment of the orthorhombic cell of the TiNiSi type;  $U_{nx}^{\text{Mn}_1}$ ,  $U_{nx}^{\text{Mn}_2}$  – non-local optical displacements of the atoms Mn<sub>1</sub>(Mn<sub>2</sub>) of different cells

**Fig. 2.** Superimposed experimental temperature dependences of magnetostructural characteristics at ambient pressure [4,6,10] (symbols) and the theoretical ones (lines). The model dependences are calculated at  $g = 190$ . Blue/red lines are associated with cooling/heating; unfilled/filled symbols mark cooling/heating from this point on

**Fig. 3.** Experimental temperature dependences registered by differential scanning calorimetry (DSC). DSC peaks [2] in the vicinity of  $T_{t1} \approx 390$  K,  $T_{t2} \approx 430$  K are signs of heat absorption /release in the course of cooling/heating in the paramagnetic area of the first-order blurred structural phase transition PMhex( $P6_3/mmc$ ) ↔ PMorth( $Pnma$ )

**Fig. 4.** Temperature dependences of magnetization  $M$  and modifications of entropies in annealed samples ( $a$ ,  $b$ ) and the quenched ones ( $\vartheta$ ,  $z$ ). The symbols and the lines mark experimental and theoretical data, respectively;  $\Delta S_{c,h}^s(T)_{\Delta H}$ ,  $\Delta S_{c,h}^{Ms}(T)_{\Delta H}$  are peaks of changes in isothermal entropy related to the contributions of the second-order isostructural magnetic phase transition PMorth( $Pnma$ )–HMorth( $Pnma$ ), the first-order blurred structural transition PMhex( $P6_3/mmc$ ) ↔ PMorth( $Pnma$ ) and the magnetostructural one PMhex( $P6_3/mmc$ ) ↔ HMorth( $Pnma$ ) under cooling ( $c$ ) and heating ( $h$ )

**Fig. 5.** Model temperature dependences of inversed paramagnetic susceptibility  $\chi^{-1}(T)$ , magnetization  $M$  and the structural order parameters  $Q_0$ . Symbols  $S$  and  $Z$  are associated with the annealed and quenches samples, respectively

**Fig. 6.** Comparison of the effect of quenching and hydrostatical pressure within the frameworks of the applied model. Symbols  $SP = 12$  are related to the annealed sample under pressure of  $P = 12$  kbar

PACS: 61.66.Fn, 66.10Ed

В.И. Барбашов, В.М. Юрченко, С.Ю. Прилипко, И.И. Брюханова,  
В.В. Бурховецкий, Г.К. Волкова

## ОСОБЕННОСТИ ПРОВОДИМОСТИ КЕРАМИКИ $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , ПОЛУЧЕННОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 17 июля 2024 года

*Исследовано влияние режима спекания порошков молибдата лантана состава  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (LAMOХ), приготовленных с использованием золь-гель метода, на удельную проводимость керамики в среднетемпературном интервале. Установлено, что величина ее удельной проводимости более чем в два раза превышает значение, полученное для керамики LAMOХ методом твердофазного синтеза. Сделан вывод о необходимости ограничения времени спекания до 5–6 ч.*

**Ключевые слова:** суперионные твердые проводники, золь-гель метод, оксидная проводимость, молибдат лантана

### Введение

Перспективы широкого практического использования оксидопроводящей керамики диктуют поиск новых материалов с высокой ионной проводимостью в среднетемпературном интервале. В последние годы значительный интерес исследователей вызывают молибдаты редкоземельных элементов с флюоритоподобной структурой, показывающие ионную проводимость, сравнимую с диоксидом циркония, полностью стабилизированным иттрием (FYSZ). Среди соединений молибдатов лантаноидов  $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  наибольшая оксидно-ионная проводимость обнаружена для кубической фазы соединения  $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16.5}$  [1].

Однако в окислительных условиях в среднетемпературном интервале для молибдата лантана обнаруживается разложение на смесь фаз. Стабилизация его кубической структуры возможна путем уменьшения содержания кислорода в кристаллической структуре восстановлением [1] либо с помощью гетеровалентных изоморфных замещений лантана или молибдена на элементы с меньшим зарядом [2,3]. Но такое замещение не является оптимальным способом стабилизации кубической структуры, поскольку при этом уменьшается количество носителей заряда – ионов кислорода, что ведет к снижению значений проводимости.

В качестве перспективного направления стабилизации кубической высокопроводящей фазы было обосновано замещение лантана другим лантаноидом

дом с меньшим ионным радиусом [4]. Исследования фазового состава соединения  $\text{La}_{2.5}\text{Sm}_{2.5}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  показали, что керамические образцы находятся преимущественно в флюоритоподобной фазе заявленного состава, а содержание примесной фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  не превышает 9.5%. Полученные значения удельной проводимости  $9.1 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  и энергии активации  $E = 0.91 \text{ eV}$  близки к значениям для керамики FYSZ [5]. Вместе с тем в экспериментах по измерению низкочастотного импеданса было установлено, что зернограничная составляющая активного сопротивления  $R_{gb} = R_{el} - R_g$  (где  $R_{el}$  – полное активное сопротивление электролита,  $R_g$  – сопротивление зерен) примерно на два порядка превышает объемную часть электросопротивления. Отметим, что для наиболее изученных суперионных материалов на основе диоксида циркония, находящихся в кубической фазе, эти величины однопорядковые для поликристаллов, либо  $R_{gb} \ll R_g$  – для монокристаллов [6,7].

В большинстве работ, посвященных исследованию электрических свойств молибдатов редкоземельных элементов, керамические образцы спекались, как правило, из порошков, синтезированных традиционным твердофазным реакционным методом, что связано в основном с трудностями, возникающими при подготовке образцов. Вместе с тем хорошо известно, что для значительного числа керамических материалов с высокой ионной проводимостью при уменьшении размеров кристаллитов до наноразмерных масштабов наблюдается существенное увеличение ионной проводимости [8,9].

Установленное в работе [5] присутствие примесной фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  в количестве 9.5% оказывает также негативное влияние на проводящие свойства керамики  $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16.5}$  в интервале температур менее  $580^\circ\text{C}$  (область существования моноклинной  $\alpha$ -фазы, проводимость которой примерно на два порядка ниже проводимости кубической флюоритоподобной  $\beta$ -фазы).

Цель настоящей работы – исследование свойств керамики состава  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , полученной золь-гель методом, при различных режимах термообработки для расширения диапазона существования высокопроводящей кубической фазы.

## 1. Материалы и методы исследования

Для получения порошков состава  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  выбран метод золь-гель синтеза, который по сравнению с методом твердофазного синтеза позволяет приготавливать гомогенные смеси компонентов с контролируемой стехиометрией и микроструктурой [9,10]. Использование относительно невысоких температур и небольших времен отжига дает возможность получать в процессе синтеза наноразмерные частицы порошка.

Прекурсоры готовили следующим образом: оксид лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$  растворяли в азотной кислоте (1:1 по объему при нагревании); молибденовую кислоту (содержание по  $\text{MoO}_3$  – 85%) – в 10%-ном растворе аммиака. После сливания и перемешивания растворов осуществляли упаривание до сухих солей. Сухой остаток отжигали при  $500$  и  $700^\circ\text{C}$  в течение 2 h по каждому

режиму с промежуточной гомогенизацией. Полученные порошки компактировали методом изостатического прессования в виде таблеток и спекали при температуре 1000°C в течение 2 h (образец № 1) или 3.5 h (образец № 2). Исходные керамические образцы имели относительную плотность соответственно 70 и 80% от теоретической.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 с применением  $\text{CuK}\alpha$ -излучения, пропущенного через никелевый фильтр, в диапазоне углов  $2\theta = 15\text{--}70^\circ$  со скоростью вращения счетчика  $1^\circ/\text{min}$ . Для идентификации фаз использовали программу Match! и базу данных Crystallography Open Database [11].

Методом сканирующей (растровой) электронной микроскопии исследовали морфологию поверхности полученных образцов. Их рентгеноспектральный микроанализ осуществляли с применением аналитического комплекса сканирующего электронного микроскопа JSM-6490LV.

Ионную проводимость образцов изучали методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот от 0.2 Hz до 300 kHz. Использовали симметричную ячейку с серебряными контактами диаметром 1.65 см и толщиной 0.265 см, которые вжигали на поверхность большей площади образца. Применение обратимых электродов позволяет лучше разрешать границы полукругов и соответственно вклады сопротивлений различных компонентов поликристаллической керамики.

## 2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показана типичная рентгенограмма керамических образцов состава  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , синтезированных с использованием золь-гель методики. По результатам рентгенофазового анализа, в структуре присутствует одна низкотемпературная  $\alpha$ -фаза  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

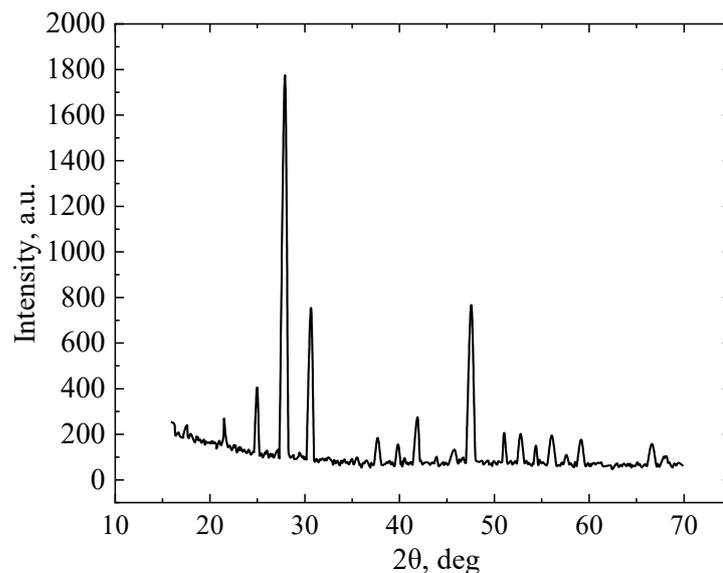


Рис. 1. Дифрактограмма образца  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , спеченного в течение 2 h при 1000°C

В соответствии с версией 3 базы данных порошковой дифрактометрии (BDPD, versia 3) (23–1145) и (28–509) кристаллическая структура описана как кубическая (примитивная, простая) с параметром  $a = 0.7146$  nm, что совпадает с результатами [9,12].

На рис. 2 приведены полученные на сканирующем электронном микроскопе типичные микрофотографии поверхности керамического образца, спеченного в течение 3.5 h, при различном разрешении. Зерна керамики являются хорошо окристаллизованными и плотно прилегают друг к другу. Их размер составляет  $\sim 20$   $\mu\text{m}$ . Необходимо отметить достаточно высокую степень дисперсности зерен по размеру, что косвенно указывает на незавершенность процесса рекристаллизации.

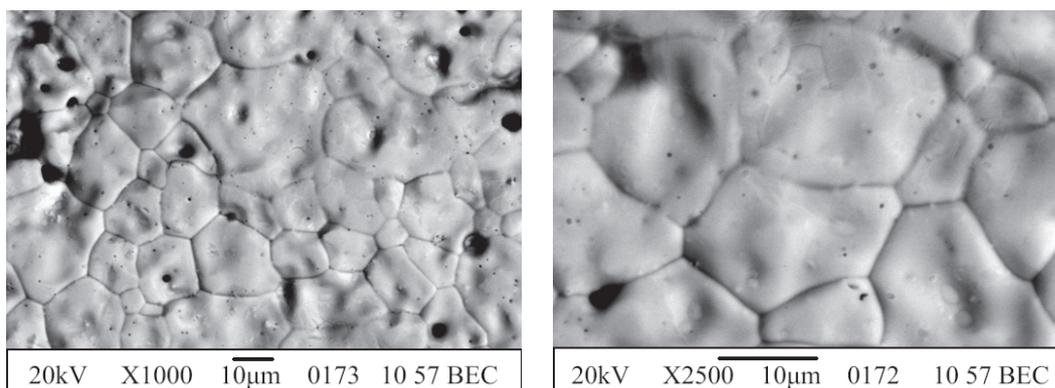


Рис. 2. Характерные микрофотографии поверхности керамики  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

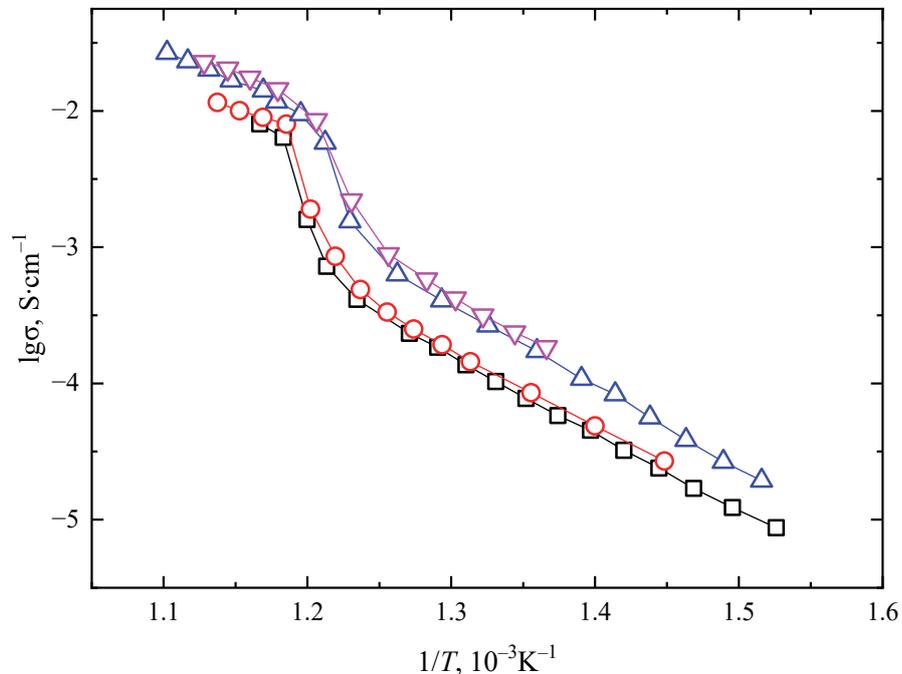
Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлен состав образца, который по всей поверхности соответствует теоретическому в пределах погрешности метода (таблица). Анализ состава зерен свидетельствует, что отношение суммы атомных долей лантана к атомной доле молибдена в кристаллических зернах составляет 1:1, что позволяет определить исследуемый образец как молибдат лантана  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Незначительная доля серых вкраплений, обогащенных молибденом, может стать при дальнейшем спекании источником выравнивания элементного состава образца и приближения его к расчетному значению.

Таблица

Типичный элементный состав зерен и серых вкраплений керамики  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Элемент	Вес, %	Весовая погрешность, %	Интенсивность	Атомный процент
Элементный состав зерен				
La	45.521	0.406	0.9319	15.674
Mo	31.531	0.451	0.7575	15.719
O	22.948	0.333	0.6721	68.606
Элементный состав серых вкраплений				
La	41.473	0.415	0.9231	15.383
Mo	38.706	0.482	0.777	20.786
O	19.821	0.332	0.5906	63.831

Акцент в работе сделан на исследовании влияния времени спекания керамики состава  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  при относительно невысоких ( $1000^\circ\text{C}$ ) температурах на ее ионную проводимость. На рис. 3 представлены зависимости удельной проводимости от обратной температуры для образцов № 1 и 2 после различных этапов спекания.



**Рис. 3.** Зависимость удельной проводимости образцов № 1 (кривая 1) и № 2 (кривые 2–4) керамики состава  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  от обратной температуры после спекания в течение, h: 1 (□) – 2, 2 (○) – 3.5, 3 (△) – 6.5, 4 (▽) – 9.5

Кривая 1 получена для образца № 1 с исходной плотностью (после спекания порошка) 70%. Остальные кривые получены для образца № 2, который после каждого этапа термообработки имеет относительную плотность, %: кривая 2 – 81, 3 – 84, 4 – 87. С увеличением времени спекания образца № 2 с 3.5 до 9.5 h его удельная проводимость повышается примерно в 2.5 раза. Следует отметить, что при больших временах спекания эффект изменения проводимости имеет тенденцию к насыщению. Кроме того, как было показано нами ранее в работе [5], при больших временах спекания наблюдается обратный эффект – снижение удельной проводимости оксидопроводящей керамики  $\text{La}_{2.5}\text{Sm}_{2.5}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ .

Сравнение результатов настоящей работы с данными других исследователей показывает более высокие значения удельной проводимости: при температурах 600 и  $700^\circ\text{C}$  – соответственно  $0.0205$  и  $0.089 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (данные получены линейной экстраполяцией). В частности, в [9] при указанных температурах значения проводимости были соответственно  $0.18$  и  $0.05 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Отметим, что в этой работе использован специальный 3-ступенчатый режим спекания, при котором получена керамика плотностью 94–95% с размером зерен 1–2  $\mu\text{m}$ . Более низкие значения удельной проводимости в [9] по сравнению с нашими данными объясняются, по-видимому, очень большими

временами спекания – около 30 h при температуре 850°C. Следует отметить, что авторы [9] использовали также золь-гель методику синтеза керамики состава  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Значение удельной проводимости, совпадающее с нашими результатами, было получено в работе [13] методом синтеза нанокристаллических образцов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  с применением нагрева в микроволновой печи.

### Выводы

Установлено, что для изготовления оксидопроводящей керамики состава  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  с высокой удельной проводимостью необходимо использовать золь-гель методику, а время спекания при температурах около 1000°C ограничить 5–6 h.

Получение керамики LAMOX твердофазным синтезом порошков прекурсоров микронного и субмикронного размеров, по-видимому, не позволяет достичь заданной стехиометрии компонентов для всех зерен керамики. Вероятность такого процесса представляется высокой, учитывая наличие стабильных соединений спекаемых компонентов в используемом диапазоне температур. Эти соединения имеют другую стехиометрию и описываются как «примесные» [4].

Важным следствием протекания указанного процесса будет формирование достаточно больших межзеренных областей. Доказательством этого является существенно бо́льшая величина зернограничного сопротивления по сравнению с его объемной составляющей [5,9].

1. M. Tsai, M. Greenblat, Chem. Mater. **1**, 253 (1989); DOI: 10.1021/cm00002a017
2. J.P. Faurie, R. Kohlmuller, Rev. Chim. Miner. **8**, 241 (1971).
3. T.D. Vu, F. Krichen, M. Barre, R. Busselez, K. Adil, A. Jouanneaux, E. Suard, F. Goutenoire, J. Solid State Chem. **237**, 411 (2016).
4. Т.С. Бережная, К.А. Чебышев, В.И. Барбашов, Э.В. Чайка, ФТВД **32**, № 3, 66 (2022).
5. В.И. Барбашов, В.М. Юрченко, Т.С. Бережная, Э.В. Чайка, ФТВД **33**, № 3, 58 (2023).
6. Е.Е. Ломонова, Д.А. Агарков, М.А. Борик, Г.М. Елисеева, А.В. Кулебякин, И.Е. Курицына, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, В.В. Осико, А.С. Числов, Н.Ю. Табачкова, Электрохимия **56**, 127 (2020).
7. M.J. Verkerk, B.J. Middelhuis, A.J. Burggraaf, Solid State Ion. **6**, 159 (1982).
8. I. Kosacki, T. Suzuki, V. Petrovsky, H.U. Anderson, Solid State Ion. **136**, 1225 (2000); DOI:10.1016/S0167-2738(00)00591-9
9. J.X. Wang, X.P. Wang, F.J. Liang, Z.J. Cheng, Q.F. Fang, Solid State Ion. **177**, 1437 (2006); DOI: 10.1016/j.ssi.2006.07.022
10. К.А. Чебышев, Т.С. Бережная, В.А. Турченко, Solid State Sci. **149**, 107443 (2024); DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2024.107443
11. A. Vaitkus, A. Merkys, S. Gražulis, J. Appl. Crystallogr. **54**, 661 (2021).
12. P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux, Nature **404**, 856 (2000).
13. T. Saradha, A. Subramania, K. Balakrishnan, S. Muzhumathi, Mater. Res. Bull. **68**, 320 (2015); DOI: 10.1016/j.materresbull.2015.03.07

*V.I. Barbashov, V.M. Yurchenko, S.Yu. Prilipko, I.I. Bryukhanova, V.V. Burkhovetskii, G.K. Volkova*

SPECIFIC FEATURES OF CONDUCTIVITY OF THE SOL-GEL FABRICATED  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  CERAMICS

The effect of the mode of sintering of the lanthanum molybdate powders  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (LAMOХ) fabricated by the sol-gel method on the specific conductivity of ceramics within the medium temperature range is studied. It is found that the specific conductivity is more than twice of the value registered for the LAMOХ ceramics produced by solid-phase synthesis. The conclusion about necessary restriction of the sintering time down to 5–6 h has been made.

**Keywords:** superionic solid conductors, sol-gel method, oxide conductivity, lanthanum molybdate

**Fig. 1.** Diffractogram of the  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  sample sintered for 2 h at 1000°C

**Fig. 2.** Characteristic microphotographs of the surface of the  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  ceramics

**Fig. 3.** Reciprocal temperature dependence of samples № 1 (curve 1) and № 2 (curves 2–4) of the  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  ceramics after sintering for, h: 1 (□) – 2, 2 (○) – 3.5, 3 (△) – 6.5, 4 (▽) – 9.5

PACS: 73.20.-r

В.А. Шаповалов<sup>1</sup>, В.В. Шаповалов<sup>2</sup>, Т.В. Дрокина<sup>3</sup>, А.М. Воротынов<sup>3</sup>,  
А.Н. Юрасов<sup>4</sup>, В.И. Вальков<sup>1</sup>

## АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПЛЕНОК ПРИ ИЗГИБНЫХ ДЕФОРМАЦИЯХ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА СПИН-ВОЛНОВОГО РЕЗОНАНСА

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

<sup>2</sup>Department of Physics Queens College of the City University of New York, USA

<sup>3</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского РАН, Красноярск

<sup>4</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, Москва

Статья поступила в редакцию 24 апреля 2024 года

*Описан метод анализа поверхностных слоев магнитных пленок с помощью метода спин-волнового резонанса (СВР). Предложено использование поверхностной моды в спектре СВР. Показано решение проблемы проявления и существования поверхностной моды путем неразрушающего изменения напряженного состояния пленки. Применение неразрушающих изгибных деформаций позволяет выявить особенности спектра СВР пленок и измерить константу магнитострикции их поверхностных слоев.*

**Ключевые слова:** спин-волновой резонанс, константа магнитострикции, поверхностный слой пленки

### Введение

В микроэлектронике необходим поиск новых методов исследований и анализа свойств тонких магнитных пленок. Таким уникальным свойством является поверхностная мода в спектре СВР. Изучению поверхностных магнитостатических и спиновых волн в магнитных материалах посвящена монография [1], которая в основном носит теоретический характер. Необходимым условием возбуждения спектра СВР в однородно намагниченной пленке однородным высокочастотным магнитным полем является наличие поверхностной анизотропии, отличающейся от объемной и определяющей характер и степень закрепления спинов в поверхностных слоях пленки [2–14]. Динамическое закрепление спинов происходит в пленках с неоднородным распределением магнитных параметров по толщине пленки. Особенностью спектра ферромагнитного резонанса (ФМР), обусловленного динамическим закреплением спинов, является сильная зависимость его характера от ориентации плоскости пленки относительно направления внешнего магнитного поля. От этого зависит число возбуждаемых спин-волновых мод. Различная степень поверхностного закрепления спинов определяет положение, амплитуду и ширину объемных и поверхностных спин-волновых мод. Поверхностная мода зави-

© В.А. Шаповалов, В.В. Шаповалов, Т.В. Дрокина, А.М. Воротынов, А.Н. Юрасов, В.И. Вальков, 2024

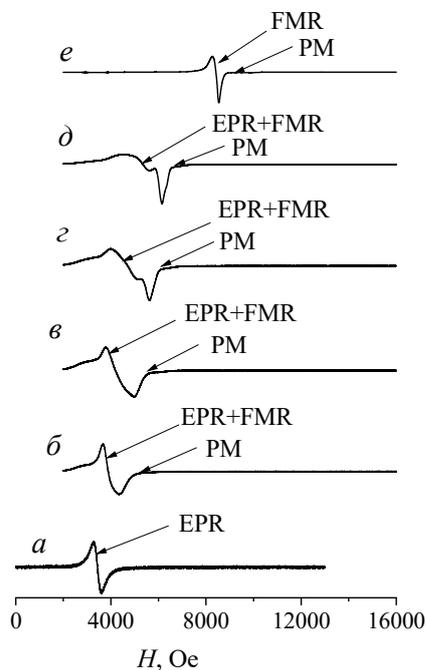
сит от степени закрепления спинов. Уменьшение степени закрепления приводит к уменьшению амплитуды поверхностной моды, не влияя на положение объемной. При полном отсутствии закрепления спинов поверхностная мода переходит в однородную.

Нами проведены экспериментальные исследования пленок с целью обнаружения и изучения проявлений магнитострикции в их поверхностных слоях.

### Результаты экспериментальных исследований

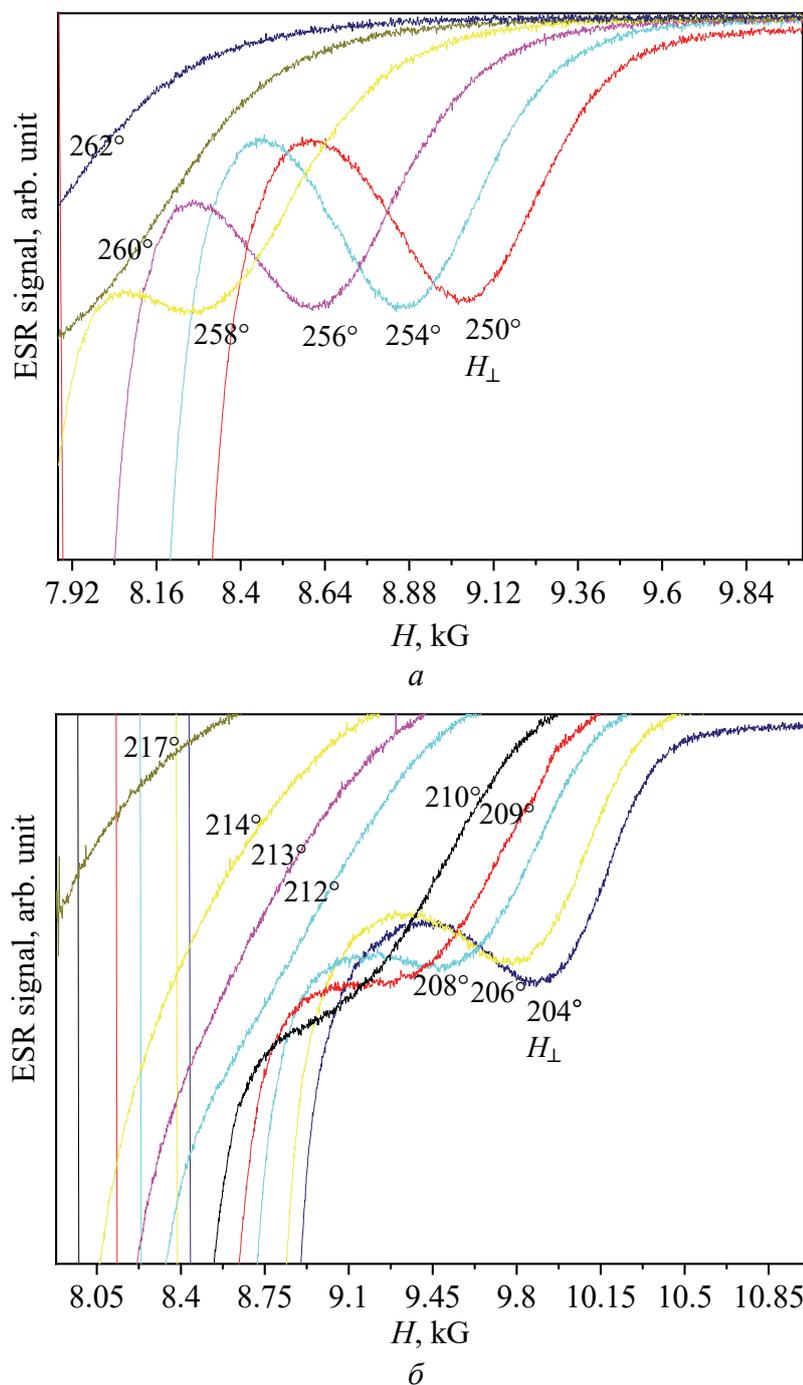
Экспериментальное исследование упруго-изогнутых образцов  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  в виде пластин провели в области температур 4.2–300 К на радиоспектрометре с частотой 10 GHz. Линейную деформацию обеспечивали изгибом пластин с радиусом кривизны  $r$ , равным 200, 300, 400, 500, 600 и 700 mm (в работе приведены результаты только для  $r = 200$  и 700 mm). Величину линейной деформации изменяли в пределах  $0-0.145 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$ .

На рис. 1 показана трансформация спектров магнитного резонанса в области температур  $T = 4.2-300$  К. При комнатной температуре ( $T = 300$  К) существует только спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), при температурах ниже 187 К – только спектр СВР. В промежуточном интервале температур сосуществуют ЭПР- и СВР-спектры от парамагнитной и ферромагнитной фаз, исследование которых возможно именно методом СВР. Объем ферромагнитной фазы минимален при  $T = 211$  К и с понижением температуры плавно увеличивается. С повышением напряженного состояния пленки область сосуществования обеих фаз растет.



**Рис. 1.** Спектр магнитного резонанса пленки  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , выращенной на подложке ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$  для случая перпендикулярной ориентации магнитного поля: радиус кривизны  $r = 200$  mm; величина приложенного к пленке механического напряжения  $\sigma = 0.145 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$ ;  $T = 300, 221, 217, 211, 200$  и  $156$  К (соответственно *a, б, в, г, д, е*)

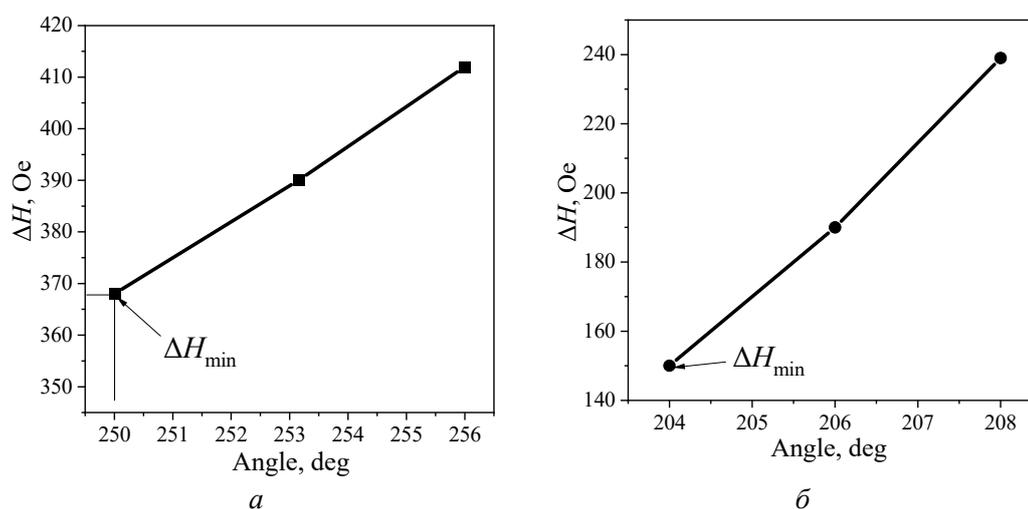
Фазовое расслоение пара- и ферромагнитного состояний изучалось авторами [15]. В данной работе поверхностная мода сопровождается ферромагнитную фазу во всей области ее существования. Разрешены спектры ЭПР от парамагнитной фазы и спектры СВР от ферромагнитных областей. Впервые исследовано такое фазовое расслоение в пленке при высоких давлениях.



**Рис. 2.** Угловые зависимости положения в магнитном поле и формы поверхностной моды ФМР в пленке манганита  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ : *a* – при минимальном механическом напряжении  $\sigma = 0.04 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$  ( $r = 700 \text{ mm}$ ); *б* – при максимальном напряжении  $\sigma = 0.145 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$  ( $r = 200 \text{ mm}$ );  $T = 156 \text{ K}$  [18]

В наших работах [6–12], кроме объемных спиновых волн, в спектре СВР были идентифицированы поверхностные моды, теоретическое обоснование которых ранее было дано Г. Пушкарским [16,17]. На рис. 2 проиллюстрированы экспериментальные угловые зависимости поверхностной моды в пленке манганита  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ . Характер поведения поверхностной моды ярко проявляется вблизи перпендикулярной ориентации магнитного поля  $H_{\perp}$  по отношению к пленке (рис. 2). Область существования поверхностной моды составляет несколько градусов.

На рис. 3, *a* и *б* представлены угловые зависимости ширины поверхностной моды ФМР соответственно при минимальном ( $r = 700 \text{ mm}$ ) и максимальном ( $r = 200 \text{ mm}$ ) напряжениях при  $T = 156 \text{ K}$ . На рисунках указано минимальное значение ширины линии поверхностной моды (перпендикулярная ориентация). При перпендикулярной ориентации магнитного поля  $H_{\perp}$  по отношению к пленке линии спектра СВР хорошо разрешены. Линии поверхностной моды имеют минимальную ширину  $\Delta H_{\text{min}}$ . При отклонении от перпендикулярной ориентации магнитного поля  $H_{\perp}$  разрешение мод ухудшается.



**Рис. 3.** Угловые зависимости ширины поверхностной моды ФМР в пленке манганита  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ : *a* – при минимальном напряжении ( $r = 700 \text{ mm}$ ); *б* – при максимальном напряжении ( $r = 200 \text{ mm}$ );  $T = 156 \text{ K}$

Проявление поверхностной моды в спектре спин-волнового резонанса происходит при упругой изгибной деформации пленки. Влияние изгибных деформаций на СВР исследовали на пленке манганита  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  толщиной  $10^3 \text{ \AA}$ , нанесенной на подложку из поликристаллического  $\text{LiNbO}_3$ . Константу магнитострикции пленки определяли следующим образом. Приложенное к пленке механическое напряжение  $\sigma$  вычисляли по наблюдаемой деформации подложки. Поэтому для расчета использовали только упругие постоянные поликристаллического  $\text{LiNbO}_3$ . Теория пластин в условиях равновесия дает следующее значение изотропного напряжения:

$$\sigma = \frac{Ed^2}{6(1-\nu)rt},$$

где  $\sigma$  – напряжение в пленке;  $E = 1.482 \cdot 10^{12}$  dyn/cm<sup>2</sup> – модуль Юнга подложки;  $d = 1.65 \cdot 10^{-2}$  см – толщина подложки;  $t = 3 \cdot 10^{-5}$  см – толщина пленки;  $r$  – радиус кривизны изогнутого образца;  $\nu = 0.227$  – коэффициент Пуассона подложки.

В результате изгиба пленок величина приложенных к пленке механических напряжений  $\sigma = 0.145 \cdot 10^{12}$  dyn/cm<sup>2</sup> для  $r = 200$  mm и  $\sigma = 0.04 \cdot 10^{12}$  dyn/cm<sup>2</sup> для  $r = 700$  mm.

При  $T = 141$  К магнитное поле однородной линии ФМР для пленок с  $r = 200$  mm  $H_1 = 904$  мТ; для пленок с  $r = 700$  mm  $H_1 = 790$  мТ. По величине приведенных магнитных полей для пленок с соответствующими радиусами кривизны рассчитываем константу магнитострикции пленки:

$$\lambda_{\text{film}} = 2\Delta H_1 M_s / 3\sigma = -3.1987 \cdot 10^{-6},$$

где  $M_s = 472$  G – намагниченность насыщения.

Для определения константы магнитострикции поверхностного слоя пленки La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> необходимо заметить следующее: поскольку напряжение в пленке вычисляется только по деформации подложки, становится очевидным, что в таком приближении упругие постоянные пленки не фигурируют. Рассмотрим смещение магнитного поля линии поверхностной моды пленки при величине приложенных к ней механических напряжений в результате изгиба: для  $r = 200$  mm  $\sigma = 0.145 \cdot 10^{12}$  dyn/cm<sup>2</sup>; для  $r = 700$  mm  $\sigma = 0.04 \cdot 10^{12}$  dyn/cm<sup>2</sup>. При  $T = 141$  К магнитное поле поверхностной моды  $H_2 = 1096$  мТ для пленок с  $r = 200$  mm и  $H_2 = 895$  мТ для  $r = 700$  mm.

Константа магнитострикции поверхностного слоя пленки

$$\lambda_{\text{surface}} = 2\Delta H_2 M_s / 3\sigma = -6.023 \cdot 10^{-6}.$$

Таким образом, выполненные вычисления показали, что магнитострикция поверхностного слоя в 1.88 раза больше магнитострикции объема пленки. Это связано с разной структурой поверхности и объема пленки, а также с тем, что поверхностный слой является более магниточувствительным по сравнению с объемом пленки.

## Выводы

Предложено осуществлять анализ поверхностных слоев магнитных пленок методом СВР с помощью поверхностной моды. Показано решение проблемы ее проявления и существования в спектре СВР путем неразрушающего изменения напряженного состояния пленки. Изучена трансформация поверхностной моды с изменением температуры и деформаций. С увеличением деформаций происходит изменение закрепления спинов и резкое повышение интенсивности поверхностной моды.

1. В.Г. Шавров, В.И. Щеглов, Магнитостатические волны в неоднородных полях, Физматлит, Москва (2016).
2. T. Pezeril, V. Gusev, D. Mounier, N. Chigarev, P. Ruello, J. Phys. **D38**, 1421 (2005).
3. V. Temnov, Nat. Photonics **6**, 728 (2012).
4. O. Kovalenko, T. Pezeril, V. Temnov, Phys. Rev. Lett. **110**, 266602 (2013).
5. T.L. Linnik, A.V. Scherbakov, D.R. Yakovlev, X. Liu, J.K. Furdyna, M. Bayer, Phys. Rev. **B84**, 214432 (2011).
6. V. Shapovalov, V. Dyakonov, P. Aleshkevych, K. Dyakonov, I. Zhikharev, M. Kuzminski, H. Szymczak, Phys. Status Solidi **B244**, 347 (2007).
7. V. Dyakonov, A. Prohorov, V. Shapovalov, S. Khartsev, V. Krivoruchko, V. Mihailov, V. Pashchenko, E. Zubov, P. Aleshkevych, K. Dyakonov, S. Piechota, H. Szymczak, Phys. Lett. **A268**, 202 (2000).
8. V. Dyakonov, V. Shapovalov, E. Zubov, P. Aleshkevych, A. Klimov, V. Varyukhin, V. Pashchenko, V. Kamenev, V. Mikhailov, K. Dyakonov, V. Popov, S.J. Lewandowski, M. Berkowski, R. Zuberek, A. Szewczyk, H. Szymczak, J. Appl. Phys. **93**, 2100 (2003).
9. V. Shapovalov, E. Zubov, P. Aleshkevych, R. Zuberek, A. Szewczyk, A. Jedrzejczak, H. Szymczak, Phys. Status Solidi. **A196**, 90 (2003).
10. V.P. Dyakonov, A. Prokhorov, V. Shapovalov, V. Krivoruchko, V. Pashchenko, E. Zubov, V. Mikhajlov, P. Aleshkevich, M. Berkowski, S. Piechota, H. Szymczak, J. Phys. Condens. Matter **13**, 4049 (2001).
11. V. Dyakonov, A. Prohorov, V. Shapovalov, V. Pashchenko, P. Aleshkevych, S. Piechota, H. Szymczak, SPIE **4412**, 272 (2001).
12. B. Kundys, V.P. Dyakonov, M. Baran, P. Gierłowski, R. Szymczak, Acta Phys. Pol. **A105**, 133 (2004).
13. Н.М. Саланский, М.Ш. Ерухимов, Физические свойства и применение магнитных пленок, Наука, Новосибирск (1975).
14. C. Kittel, Phys. Rev. **110**, 1258 (1958).
15. В.А. Ацаркин, В.В. Демидов, ЖЭТФ **130**, 677 (2006).
16. H. Puzhkarski, Acta Phys. Pol. **A38**, 217 (1970).
17. H. Puzhkarski, Acta Phys. Pol. **A38**, 899 (1970).
18. В.А. Шаповалов, Дис. ... д-ра физ.-мат. наук, Донецк (2017).

V.A. Shapovalov, V.V. Shapovalov, T.V. Drokina, A.M. Vorotynov, A.N. Yurasov, V.I. Val'kov

#### ANALYSIS OF THE SURFACE LAYERS OF THE FILMS UNDER BENDING DEFORMATIONS BY THE METHOD OF SPIN-WAVE RESONANCE

The method of the analysis of the surface layers of magnetic films by the method of spin-wave resonance (SWR) is described. Application of the surface mode of the SWR spectrum is suggested. The solution of the problem of the emergence and the existence of the surface mode by a non-destructive modification of the stressed state of the film is demonstrated. Application of the non-destructive bending deformations allows revealing of special features of the SWR spectra of the SWR films and measuring of the magnetostriction constant of the surface layers.

**Keywords:** spin-wave resonance, magnetostriction constant, film surface layer

**Fig. 1.** Spectrum of magnetic resonance of the  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  film grown on the substrate of  $\text{LiNbO}_3$  in the case of normal orientation of the magnetic field: radius of bend  $r = 200$  mm; mechanical stress applied to the film  $\sigma = 0.145 \cdot 10^{12}$  dyn/cm<sup>2</sup>;  $T = 300, 221, 217, 211, 200$  and  $156$  K ( $a, \bar{b}, \bar{v}, \bar{z}, \bar{d}, e$ , respectively)

**Fig. 2.** Angular dependences of the position in the magnetic field and the shape of the surface mode of FMR in the  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  manganite film:  $a$  – at the minimum mechanical stress  $\sigma = 0.04 \cdot 10^{12}$  dyn/cm<sup>2</sup> ( $r = 700$  mm);  $\bar{b}$  – at the maximum stress  $\sigma = 0.145 \cdot 10^{12}$  dyn/cm<sup>2</sup> ( $r = 200$  mm);  $T = 156$  K [18]

**Fig. 3.** Angular dependences of the width of the surface mode of FMR in the  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  manganite film:  $a$  – at the minimum stress ( $r = 700$  mm);  $\bar{b}$  – at the maximum stress ( $r = 200$  mm);  $T = 156$  K

PACS: 81.40.Vw, 81.40.Ef, 61.66.-f, 61.72.Dd

С.В. Васильев<sup>1,2</sup>, В.М. Ткаченко<sup>1</sup>, Е.А. Свиридова<sup>1,2</sup>, Н.В. Чернявская<sup>1</sup>,  
А.И. Лимановский<sup>1</sup>, Я.С. Соколовский<sup>1</sup>, В.И. Ткач<sup>1</sup>

## ВЛИЯНИЕ СХЕМЫ МЕТОДА ОБРАБОТКИ КРУЧЕНИЕМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОНСОЛИДИРОВАННЫХ БЫСТРООХЛАЖДЕННЫХ ЛЕНТ СПЛАВА $Al_{95.8}Mn_{3.8}Fe_{0.4}$

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

<sup>2</sup>Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

Статья поступила в редакцию 19 июня 2024 года

*Методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии и измерения микротвердости, а также испытаниями на трехточечный изгиб проведены исследования структуры и свойств двухслойных дисков, консолидированных из быстроохлажденных лент сплава  $Al_{95.8}Mn_{3.8}Fe_{0.4}$  с использованием неограниченной и ограниченной схем процесса кручения под высоким давлением (КВД). Установлено, что деформация за один оборот под давлением 2 GPa приводит к различиям формы дисков, насыщенности твердых растворов, размеров областей когерентного рассеяния и уровня микронапряжений. Показано, что, несмотря на различную степень неоднородности микротвердости по диаметру дисков, полученных по различным схемам деформирования, их средняя по площади твердость одинакова. На качественном уровне обсуждены вклады различных механизмов в упрочнение консолидированных дисков.*

**Ключевые слова:** быстроохлажденные ленты, кручение под высоким давлением, ограниченная и неограниченная схемы, форма, структура, микротвердость

### Введение

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) представляет собой один из современных способов обработки, который широко используется как для повышения уровня механических свойств сплавов, так и для синтеза новых структурных состояний в материалах [1–4]. Применение сдвиговой деформации под высоким приложенным внешним давлением не только приводит к значительному измельчению структурных составляющих и инициирует фазовые превращения [1,5], но также позволяет консолидировать при комнатной температуре дисперсные материалы [6]. Последнее обстоятельство представляется очень важным для консолидации материалов с неравновесными структурами, полученными, в частности, методами закалки из жидкого состояния. Как известно [7,8], охлаждение расплавов со скоростями  $10^4$ – $10^6$  K/s оказывает существенное влияние на процесс кристаллизации, вплоть до его полного подавления. Формирующиеся в таких условиях неравновесные структурные состояния

(пересыщенные твердые растворы, метастабильные интерметаллиды, аморфные и нанокристаллические фазы) обладают повышенным уровнем физических свойств, однако в большинстве случаев реализуются в образцах (порошках, лентах, чешуйках), имеющих характерные размеры, не превышающие 100 мкм, по крайней мере в одном измерении. Экспериментально установленная возможность частичного и полного сохранения неравновесных структур в образцах, консолидированных методами ИПД, открывает новые подходы к разработке материалов с комплексами повышенных физических свойств.

Из числа известных методов ИПД [1] (винтовой экструзии, многократной аккумуляющей прокатки, ковки) наиболее эффективным с точки зрения консолидации и широко распространенным является КВД. В этом методе материал помещается между двумя горизонтально расположенными наковальнями и под приложенным внешним давлением деформируется за счет вращения одной из наковален. На практике используются две основные разновидности наковален – плоские и профильные [9]. Деформирование между плоскими наковальнями (неограниченная схема) приводит к постепенному выдавливанию материала за пределы наковален, в результате чего деформированные образцы приобретают форму выпуклой линзы [10], а утечка материала лимитирует максимальную степень деформации (число оборотов). Кроме того, такая деформация может вызывать разрушение хрупких образцов.

В ограниченной схеме КВД наковальни имеют профильную форму: нижняя – углубление, а верхняя – либо выступ, диаметр которого равен диаметру углубления нижней наковальни, либо такое же углубление, как и нижняя [9]. В этой схеме деформирования образец находится в полностью замкнутом пространстве, что практически исключает потерю материала и позволяет достичь высоких степеней деформации, соответствующих поставленным задачам. Дополнительным отличием является наличие в ограниченной схеме обратного давления [9].

В обширной литературе по материалам, получаемым методом КВД, приводятся результаты исследований структуры и свойств, полученные с использованием разных схем деформирования. Однако измерения на различных материалах не позволяют оценить непосредственно влияние схемы деформации на структуру и свойства деформированных образцов. Эксперименты по консолидации быстроохлажденных чешуек и лент сплавов  $Al_{95.1}Cr_{2.5}Mo_{1.4}Ti_{0.4}Zr_{0.3}V_{0.3}$  и  $Al_{95.8}Mn_{3.8}Fe_{0.4}$ , выполненные в Донецком физико-техническом институте с использованием неограниченной схемы [11,12], подтвердили перечисленные недостатки образцов. Это стимулировало проведение аналогичных экспериментов по консолидации по ограниченной схеме КВД. В качестве объекта исследований влияния этой схемы на структуру и свойства консолидированных дисков в настоящей работе была выбрана быстроохлажденная лента сплава  $Al_{95.8}Mn_{3.8}Fe_{0.4}$ .

Выбор определялся прежде всего тем, что  $Al_{95.8}Mn_{3.8}Fe_{0.4}$  (Al–7.4 wt% Mn–0.8 wt% Fe) относится к классу сплавов, комплексно легированных ограничено растворимыми (Mn) и нерастворимыми (Fe) переходными металлами [13], которые составляют основу нескольких серий промышленных конструкционных сплавов. Наиболее важной их характеристикой является прочность, для повышения которой применяются различные подходы.

В частности, прочностные характеристики этих сплавов повышаются по мере увеличения концентрации марганца и железа [14]. Однако в сплавах с концентрацией Mn свыше 1.8 wt%, получаемых традиционными методами литья, формируются кристаллы интерметаллида  $Al_6Mn$  с игольчатой или пластинчатой морфологией, что резко снижает пластичность [15]. По этой причине алюминиевые сплавы с повышенными концентрациями марганца и железа получают кристаллизацией с повышенными ( $\geq 10^3$  K/s) скоростями охлаждения. Такие условия охлаждения в промышленных масштабах реализуются при затвердевании либо струи расплава между двумя валками [14], либо капле расплава в воде [13]. Получаемые этими методами продукты имеют форму соответственно листов толщиной несколько миллиметров и гранул с диаметрами такого же масштаба. Достоинством быстроохлажденных сплавов на основе Al является формирование пересыщенных твердых растворов и их последующий контролируемый распад с выделением дисперсных частиц интерметаллидов, что позволяет значительно повысить прочностные характеристики материалов при сохранении приемлемого уровня пластичности.

В качестве еще одного метода повышения прочностных характеристик алюминиевых сплавов может использоваться также пластическая деформация. В частности, проведенные ранее исследования [11] показали, что быстроохлажденные ленты сплава  $Al_{95.8}Mn_{3.8}Fe_{0.4}$  имеют структуру пересыщенного твердого раствора, а их консолидация по неограниченной схеме КВД приводит к частичному распаду твердого раствора и к повышению прочностных характеристик.

### 1. Методы экспериментальных исследований и анализа

Как и в упомянутых выше работах [11,12], в качестве исходных материалов в экспериментах по консолидации были использованы ленты сплава  $Al_{95.8}Mn_{3.8}Fe_{0.4}$  ( $AlMnFe$ ) шириной 7 mm, толщиной 50–60  $\mu m$  в центральной части и 40–50  $\mu m$  на краях, полученные методом спиннингования расплава на воздухе. Консолидацию двухслойных пакетов осуществляли по двум схемам КВД – неограниченной (между плоскими наковальнями диаметром 5 mm), подробно описанной в работе [16], и ограниченной. Во второй схеме верхняя наковальня представляла собой пуансон диаметром 5 mm и высотой 2 mm, а нижняя имела цилиндрическое углубление диаметром 5.4 mm и глубиной 1.5 mm. Как и в неограниченной схеме, требуемый уровень давления создавали верхней наковальней, а сдвиговую деформацию – вращением нижней наковальни с угловой скоростью 1 rpm. В пробных экспериментах, описанных в настоящей работе, двухслойный образец формировали за один оборот наковальни под давлением 2 GPa. Это позволило сравнить структуру и свойства данного образца и образца, полученного в аналогичном режиме по неограниченной схеме [11].

Структуру консолидированных дисков исследовали методами электронной микроскопии (микроскоп JSM-6490LV) и рентгеноструктурного анализа на стандартном автоматизированном дифрактометре ДРОН-3М в  $CoK_{\alpha}$ -излучении. Учитывая малую площадь дисков, каждую дифрактограмму снимали от трех об-

разцов. Кроме фазового состава и значений постоянной решетки по полученным дифрактограммам с использованием метода аппроксимации для полнопрофильной подгонки дифракционных максимумов функцией Гаусса [17] рассчитывали значения средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР)

$$\langle L \rangle = \frac{\lambda}{\beta_L \cos \theta} \text{ и среднеквадратичных микронапряжений } \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = \frac{\beta_S}{2\sqrt{2}\pi t g \theta}, \text{ как}$$

подробно описано в работах [11,18]. Здесь  $\theta$  – угловое положение рефлексов,  $\beta_L$  и  $\beta_S$  – вклады в уширение, обусловленные размерами ОКР и микронапряжениями соответственно.

О механических свойствах ленточных образцов и консолидированных дисков судили по результатам измерения микротвердости и испытаний на трехточечный изгиб. Толщину исходных лент и дисков измеряли оптическим длинномером ИКВ-1 с точностью  $\pm 1 \mu\text{m}$ , а микротвердость  $H_{\mu}$  – стандартным микротвердомером ПМТ-3 под нагрузкой 0.49 N (50 gf). Учитывая неоднородный характер распределения деформаций в дисках, деформированных методами КВД, измерения проводили вдоль диаметров образцов через 0.25 mm, а полученные результаты усредняли. Диаграммы напряжение–деформация в процессе трехточечного изгиба регистрировали на лабораторной установке с расстоянием между опорами  $L = 2.015 \pm 0.005 \text{ mm}$  со скоростью нагружения 0.1 mm/min [19]. По диаграммам в соответствии с ГОСТ 25.604–82 рассчитывали значения модуля упругости при изгибе  $E_B = mL^3 / 4bh^3$ ; напряжение разрушения образца

$$\sigma_m = \frac{3FL}{2bh^2} \left[ 1 + 6 \left( \frac{\delta}{L} \right)^2 - 4 \left( \frac{\delta d}{L^2} \right) \right]; \text{ деформацию на внешней поверхности об-}$$

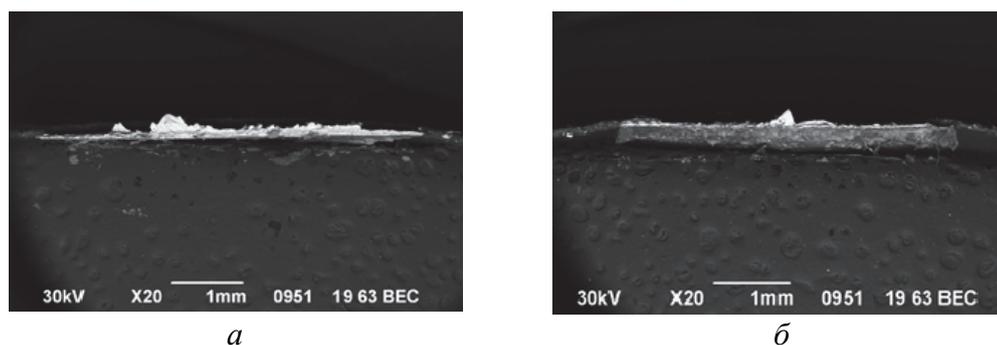
разца  $\varepsilon = 6\delta h / L^3$ . Здесь  $m$  – наклон начальной линейной части кривой напряжение–деформация,  $F$  – нагрузка,  $b$  и  $h$  – ширина и толщина образца соответственно,  $\delta$  – прогиб в центре образца.

## 2. Результаты и обсуждение

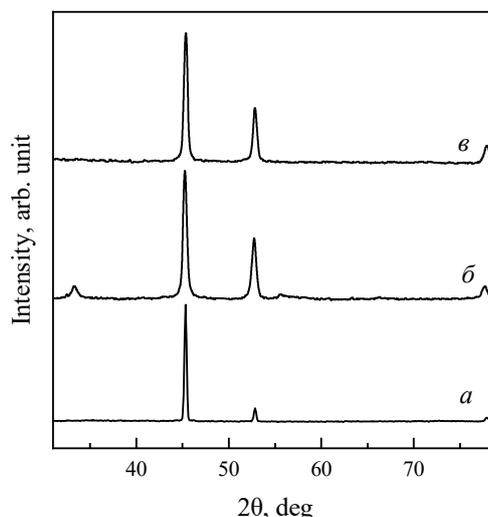
Эксперименты показали, что схема процесса КВД заметно влияет на толщину и форму консолидированных дисков (рис. 1). Как видно из рис. 1,а, трехслойный диск, консолидированный по неограниченной схеме, имеет форму выпуклой линзы толщиной  $125 \pm 5 \mu\text{m}$  в центральной части и  $105 \pm 5 \mu\text{m}$  – на расстоянии примерно 1 mm от края. Такая форма является типичной для свободной схемы деформации [10] и обусловлена истечением материала из периферийных слоев за пределы наковален. Двухслойный диск, сформированный КВД по ограниченной схеме, в отличие от изготовленного по свободной схеме, имеет практически однородное сечение (рис. 1,б).

Различные схемы деформирования оказывают влияние на фазовый состав и структуру консолидированных дисков. Дифрактометрическая картина быстроохлажденной ленты AlMnFe содержит только линии ГЦК-фазы (рис. 2,а), постоянная решетки  $a$  которой составляет  $0.40322 \pm 0.00003 \text{ nm}$ , что заметно ниже, чем у чистого алюминия (0.40496 nm). Как известно [20], равновесная растворимость марганца и железа в твердом алюминии составляет соответственно 1.4 и 0.06 wt%, однако при кристаллизации расплава с повышенными скоростями

охлаждения растворимость марганца (в отличие от растворимости железа) возрастает [13] и в фольгах толщиной 30–100  $\mu\text{m}$  может достигать 10 wt% [21]. Ввиду того, что атомные радиусы Mn и Fe (соответственно 0.130 и 0.127 nm) меньше атомного радиуса Al (0.143 nm) [22], постоянная решетки твердых растворов замещения с ростом концентрации снижается, в частности для бинарного раствора Mn в Al с наклоном  $3.3 \cdot 10^{-4}$  nm/wt% [21]. Если пренебречь вкладом атомов Fe (ввиду их малого количества) в изменения постоянной решетки, то значение постоянной решетки твердого раствора в быстроохлажденной ленте соответствует содержанию марганца – 5.27 wt%.



**Рис. 1.** Профили поперечного сечения дисков, консолидированных кручением за один оборот под давлением 2 GPa по неограниченной (а) и ограниченной (б) схемам деформирования



**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов сплава AlMnFe: а – быстроохлажденная лента; б – диски, консолидированные по неограниченной схеме; в – диски, консолидированные по ограниченной схеме

КВД приводит к изменению постоянной решетки твердых растворов лент: возрастанию до  $0.40425 \pm 0.00007$  nm и небольшому снижению до  $0.40302 \pm 0.00004$  nm в дисках, консолидированных соответственно по неограниченной и ограниченной схемам. Из представленных оценок следует, что КВД по неограниченной схеме вызывает снижение насыщенности твердого раствора (до 2.15 wt%) и появление в структуре частиц второй фазы (рис. 2, б), в то время как в процессе консолидации по ограниченной схеме

концентрация марганца в твердом растворе не снижается, а, напротив, слегка возрастает (до 5.88 wt%) и дополнительные линии на диффрактограмме (рис. 2,в) отсутствуют. Необходимо отметить, что, согласно литературным данным, процесс КВД может приводить как к увеличению степени насыщенности твердых растворов (Al–Zr [23]), так и к снижению (Al–Zn и Al–Mg [24]).

Наблюдаемые изменения связывают с величиной некоторой стационарной (эквивифинальной) растворимости  $c_{ss}$ , связанной со степенью неравновесности структуры, формирующейся в конкретном процессе КВД [25]. В соответствии с этой моделью, если насыщенность исходного твердого раствора ниже  $c_{ss}$ , то деформация приводит к росту концентрации, и наоборот. Ввиду того, что исходная концентрация твердого раствора в лентах, консолидируемых по различным схемам, одинакова, представленные выше результаты дают основания предположить, что процесс КВД по ограниченной схеме вызывает формирование термодинамически более неравновесного состояния по сравнению с применением неограниченной схемы. Безусловно, этот вывод носит предварительный характер, поскольку относится к использованному в работе режиму деформации, который далек от режима насыщения.

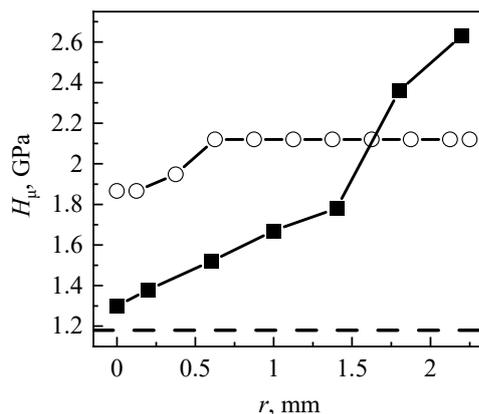
Схема деформирования влияет и на распределение микротвердости консолидированных дисков по диаметру (рис. 3). Как видно из рисунка, микротвердость деформированного в жестких условиях образца по мере удаления от центра возрастает от 1.3 до 2.63 GPa. В то же время в образце, деформированном по неограниченной схеме, изменения  $H_{\mu}$  значительно меньше и лежат в пределах 1.87–2.12 GPa. Более однородное распределение твердости в образце, деформированном между плоскими наковальнями, вероятнее всего обусловлено несовпадением их центров и процессом вытекания материала. На это указывает значительно более высокая твердость центральной части консолидированного диска по сравнению с  $H_{\mu}$  исходной ленты, равной 1.18 GPa. Напротив, при деформации в жестко ограниченных условиях центральная часть упрочняется незначительно (рис. 3).

Примечательно, что значения микротвердости, рассчитанные путем простого усреднения результатов  $N$  измерений, приведенных на рис. 3 ( $\langle H_V \rangle = \sum_{i=1}^N H_i / N$ ),

составляют  $2.1 \pm 0.1$  GPa и  $1.8 \pm 0.5$  GPa для дисков, консолидированных соответственно по неограниченной и ограниченной схемам. Аналогичные значения получаются путем усреднения интерполированных результатов изменений микротвердости вдоль радиуса, т.е.  $\langle H_V \rangle_L = \int_0^R H(r) dr / R$ . Однако усреднение ре-

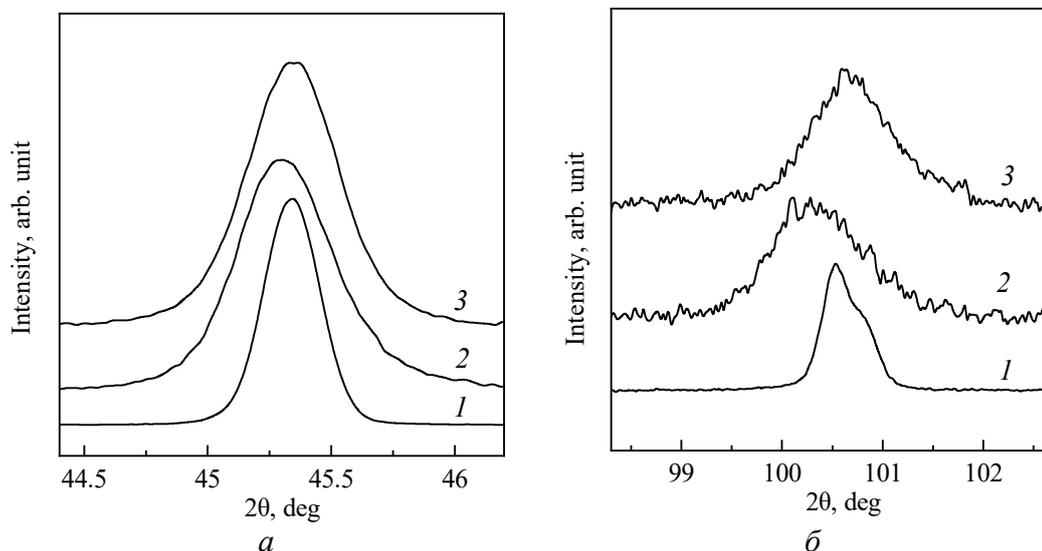
зультатов этих измерений по площади дисков:  $\langle H_V \rangle_S = 2\pi \int_0^R H(r) r dr / \pi R^2$  – да-

ет одинаковые значения, равные 2.04 GPa. Ввиду того, что дифракционные картины содержат информацию о структуре дисков, усредненную по площади, изменения рентгенографически определенных структурных параметров связаны с величиной  $\langle H_V \rangle_S$ .



**Рис. 3.** Изменения микротвердости вдоль радиуса дисков, консолидированных КВД по неограниченной ( $\circ$ ) и ограниченной ( $\blacksquare$ ) схемам; штриховая линия – твердость исходной ленты

К числу таких параметров относятся: качественный фазовый состав, размеры ОКР  $L$ , пропорциональный плотности дислокаций [26] уровень микронапряжений  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  и постоянная решетки твердого раствора  $a$ . Поскольку структурные характеристики были определены путем полнопрофильной подгонки дифракционных максимумов, для иллюстрации результатов анализа на рис. 4 приведены профили отражений первого и второго порядков от плоскости (111). Линия (111) является первой линией спектра, и изменения ее ширины обусловлены преимущественно изменениями размеров ОКР, а изменения ширины и углового положения линии (222), расположенной в большеугловой части спектра, наиболее полно отражают вариации уровня микронапряжений и постоянной решетки.



**Рис. 4.** Фрагменты дифрактограмм исходной быстроохлажденной ленты сплава AlMnFe (1) и двухслойных дисков, консолидированных КВД по неограниченной (2) и ограниченной (3) схемам:  $a$  – рефлекс (111),  $b$  – (222)

Обработка дифракционных картин показала, что КВД помимо изменения концентрации твердых растворов приводит к измельчению ОКР и увеличению

микронапряжений, имеющихся в быстроохлажденных лентах: от  $> 200 \text{ nm}$  и  $(0.72 \pm 0.02) \cdot 10^{-3}$  до соответственно  $52 \pm 6 \text{ nm}$  и  $(4.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$  (неограниченная схема) и до  $45 \pm 2 \text{ nm}$  и  $(3.05 \pm 0.08) \cdot 10^{-3}$  (ограниченная схема). Представлялось интересным использовать эти оценки для качественного анализа изменений микротвердости в рамках известных механизмов упрочнения кристаллических сплавов (зернограничного, дислокационного, твердорастворного) и упрочнения частицами вторичной фазы [27]. В частности, из значений структурных параметров и  $H_u$  следует, что упрочнение дисков, консолидированных по ограниченной схеме и имеющих примерно одинаковую с лентой насыщенность твердых растворов, обусловлено существенным измельчением ОКР и увеличением уровня микронапряжений. В дисках, консолидированных по неограниченной схеме, вклады в упрочнение твердорастворного и зернограничного механизмов меньше, но более высокий вклад дислокационного механизма и включения интерметаллидов обуславливают совпадающие значения  $\langle H_V \rangle_S$  дисков, консолидированных по различным схемам.

Для оценки дополнительных механических характеристик консолидированных дисков они были подвергнуты испытаниям на трехточечный изгиб. Результаты, проиллюстрированные на рис. 5, показывают, что кривые нагрузка–деформация состоят из двух частей – линейной, характеризующей упругую деформацию, и нелинейной, характеризующей пластическую деформацию и разрушение. Отметим, что изменения  $\sigma$  носят плавный характер без скачков, что свидетельствует о хорошей адгезии лент, достигнутой кручением под давлением 2 GPa за один оборот. Обработка диаграмм и усреднение результатов, полученных при испытаниях трех образцов, для дисков, консолидированных по ограниченной схеме, дают следующие характеристики:  $E_B = 19.4 \pm 1.6 \text{ GPa}$ ,  $\sigma_p = 358 \pm 10 \text{ MPa}$ ,  $\sigma_m = 468 \pm 25 \text{ GPa}$ ,  $\varepsilon = 3.2 \pm 0.4\%$ . Следует отметить, что механические характеристики диска, консолидированного по неограниченной схеме в использованном в данной работе режиме, близки к характеристикам дисков, консолидированных под давлением 4 GPa (1 оборот):  $E_B = 8.4 \pm 0.05 \text{ GPa}$ ,  $\sigma_m = 394 \pm 20 \text{ GPa}$ ,  $\varepsilon = 4.7 \pm 0.5\%$  [12].

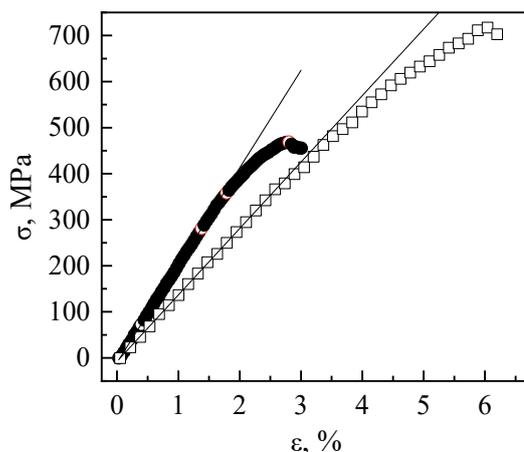


Рис. 5. Диаграммы напряжение–деформация испытаний на трехточечный изгиб двухслойных образцов сплава AlMnFe, консолидированных под давлением 2 GPa (1 оборот) по неограниченной ( $\square$ ) и ограниченной ( $\blacksquare$ ) схемам

Как известно [28], значения механических характеристик материалов, определенные по изгибу, отличаются от аналогичных характеристик, измеренных другими методами (испытания на растяжение или сжатие), и поэтому могут использоваться для сравнения с результатами, полученными этим же методом. Более того, критическим фактором для корректного сравнения уровня свойств является одинаковая форма и близкие размеры образцов. С учетом различий формы образцов, консолидированных по различным схемам (см. рис. 1), приведенные на рис. 5 диаграммы позволяют высказать предположение, что более низкое значение изгибного модуля упругости и более высокая пластичность образца, деформированного по неограниченной схеме, связаны с наличием более тонких периферийных слоев образца. Отметим также, что более низкое значение напряжения разрушения диска, консолидированного по ограниченной схеме, коррелирует с более низким значением микротвердости  $\langle H_V \rangle_L$ , усредненным вдоль радиуса. Для подтверждения высказанного предположения и отмеченной корреляции необходимы дополнительные эксперименты и измерения.

### Заключение

Сравнительные исследования структуры и свойств двухслойных дисков, консолидированных из быстроохлажденных лент сплава  $Al_{95.8}Mn_{3.8}Fe_{0.4}$  с использованием неограниченной и ограниченной схем процесса КВД за один оборот под давлением 2 ГПа, показали, что:

- деформация по ограниченной схеме приводит к формированию значительно более однородных по толщине дисков с более термодинамически неравновесной структурой, уровень которой оценен по концентрации пересыщенного твердого раствора;

- более строгая центровка наковален и практически отсутствующий эффект вытекания материала при ограниченной схеме приводят к более высокой неоднородности микротвердости дисков по диаметру (от 1.3 до 2.63 ГПа) по сравнению с неограниченной схемой (1.87–2.12 ГПа), однако с близкими средними по радиусу (1.8 и 2.1 ГПа) и одинаковыми по площади (2.04 ГПа) значениями микротвердости;

- увеличение твердости консолидированных дисков по сравнению с  $H_{\mu}$  исходной быстроохлажденной ленты (1.18 ГПа) обусловлено снижением размеров ОКР от  $> 200$  нм и увеличением уровня микронапряжений от  $0.72 \cdot 10^{-3}$  до 52 нм и  $4.0 \cdot 10^{-3}$  (неограниченная схема) и до 45 нм и  $3.05 \cdot 10^{-3}$  (ограниченная схема).

Авторы выражают благодарность научному сотруднику ДонФТИ В.В. Бурховецкому за проведение электронно-микроскопических исследований.

1. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, Prog. Mater. Sci. **45**, 103 (2000).
2. A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon, Prog. Mater. Sci. **53**, 893 (2008).
3. G. Faraji, H. Torabzadeh, Mater. Trans. **60**, 1316 (2019).

4. P. Bazarnik, A. Bartkowska, B. Romelczyk-Baishya, B. Adamczyk-Cieslak, J. Dai, M. Lewandowska, T.G. Langdon, J. Alloys Compd. **846**, 156380 (2020).
5. И.К. Разумов, А.Е. Ермаков, Ю.Н. Горностыров, Б.Б. Страумал, УФН **190**, 785 (2020).
6. Р.З. Валиев, В.Г. Пушин, Д.В. Гундеров, А.Г. Попов, ДАН **398**, 54 (2004).
7. И.С. Мирошниченко, Закалка из жидкого состояния, Металлургия, Москва (1982).
8. H. Jones, Mater. Sci. Eng. **65**, 145 (1984).
9. A.P. Zhilyaev, T.R. McNelley, T.G. Langdon, J. Mater. Sci. **42**, 1517 (2007).
10. I.V. Alexandrov, Y.T. Zhu, T.C. Lowe, R.K. Islamgaliev, R.Z. Valiev, Nanostruct. Mater. **10**, 45 (1998).
11. Е.А. Свиридова, Т.И. Цветков, В.М. Ткаченко, А.И. Лимановский, В.И. Саятин, С.В. Васильев, В.И. Ткач, Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Вып. 5, **11**, № 2, 219 (2021).
12. Е.А. Свиридова, Т.В. Цветков, В.М. Ткаченко, А.И. Лимановский, В.Н. Саятин, С.В. Васильев, В.И. Ткач, Труды Кольского научного центра РАН. Технические науки **13**, № 1, 223 (2022).
13. В.И. Добаткин, В.И. Елагин, В.М. Федоров, Быстрозакристаллизованные алюминиевые сплавы, ВИЛС, Москва (1995).
14. T.H. Nguyen, R. Song, Y. Harada, S. Muraishi, S. Kumai, Mater. Trans. **63**, 1248 (2022).
15. X. Zhu, P. Blake, S. Ji, CrystEngComm **20**, 3839 (2018).
16. А.И. Лимановский, В.Н. Саятин, В.М. Ткаченко, Е.А. Свиридова, В.И. Парфений, С.В. Васильев, С.В. Терехов, В.И. Ткач, ФТВД **29**, № 2, 5 (2019).
17. С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Рассторгуев, Рентгенографический и электронно-оптический анализ, МИСИС, Москва (2002).
18. С.В. Васильев, Т.В. Цветков, Е.А. Свиридова, В.М. Ткаченко, А.И. Лимановский, В.Н. Саятин, В.И. Ткач, ФТВД **32**, № 1, 8 (2022).
19. С.В. Васильев, Е.А. Свиридова, А.И. Лимановский, В.М. Ткаченко, Т.В. Цветков, В.В. Бурховецкий, В.Н. Варюхин, В.И. Ткач, ФТТ **65**, 2223 (2023).
20. Н.П. Лякишев, Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник, Машиностроение, Москва (1996).
21. А.А. Якунин, И.И. Осипов, В.И. Ткач, А.Б. Лысенко, ФММ **43**, 140 (1977).
22. Г.В. Самсонов, Свойства элементов. Справочник. Ч. 1, Металлургия, Москва (1976).
23. I.G. Brodova, D.V. Bashlykov, A.B. Manukhin, V.V. Stolyarov, E.P. Soshnikova, Scr. Mater. **44**, 1761 (2001).
24. В.В. Страумал, В. Baretzky, А.А. Mazilkin, F. Phillipp, O.A. Kogtenkova, M.N. Volkov, R.Z. Valiev, Acta Mater. **52**, 4469 (2004).
25. Б.Б. Страумал, А.А. Мазилкин, С.Г. Протасова, А.Р. Кильмаматов, А.В. Дружинин, Б. Барецки, Письма в ЖЭТФ **112**, № 1, 45 (2020).
26. G.K. Williamson, R.E. Smallman, Philos. Mag. **1**, 34 (1956).
27. Т.С. Орлова, Д.И. Садыков, М.Ю. Мурашкин, В.У. Казыханов, Н.А. Еникеев, ФТТ **63**, 1572 (2021).
28. J.P. Chu, J.E. Greene, J.S.C. Jang, J.C. Huang, Y.-L. Shen, P.K. Liaw, Y. Yokoyama, Acta Mater. **60**, 3226 (2012).

*S.V. Vasiliev, V.M. Tkachenko, E.A. Sviridova, N.V. Chernyavskaya, A.I. Limanovskii, Ya.S. Sokolovskii, V.I. Tkatch*

EFFECT OF THE TYPE OF HIGH PRESSURE TORSION PROCESSING ON THE STRUCTURE AND THE PROPERTIES OF RAPIDLY COOLED CONSOLIDATED RIBBONS OF THE  $Al_{95.8}Mn_{3.8}Fe_{0.4}$  ALLOY

The structure and the properties of two-layered disks composed by the rapidly cooled ribbons of the  $Al_{95.8}Mn_{3.8}Fe_{0.4}$  alloy consolidated by unconstrained and constrained processing with high pressure torsion (HPT) are studied with using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, measurements of microhardness and three-point bending testing. It is established that one turn torsion under the applied pressure of 2 GPa results in differences of the sample shape, the saturation of solid solutions, the size of coherently scattering domains and the level of microstrains. It is found that despite the varied level of microhardness inhomogeneity along the diameter of the disks produced by different types of processing, their hardness averaged in area is the same. The contributions of different mechanisms in hardening of the consolidated disks are qualitative discussed.

**Keywords:** rapidly cooled ribbons, high pressure torsion, constrained and unconstrained types, shape, structure, microhardness

**Fig. 1.** Profiles of cross sections of two-layered disks consolidated by one turn torsion under the applied pressure of 2 GPa by unconstrained (*a*) and constrained (*b*) processing

**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of the AlMnFe alloy: *a* – rapidly cooled ribbon, *b* – disks consolidated by the unconstrained type of processing; *c* – disks consolidated by the constrained type of processing

**Fig. 3.** Changes of microhardness along the radius of disks consolidated by unconstrained ( $\circ$ ) and constrained ( $\blacksquare$ ) HPT processing; the dashed line corresponds to the hardness of the initial ribbon

**Fig. 4.** Fragments of the X-ray diffraction patterns of the initial rapidly cooled ribbon of the AlMnFe alloy (*1*) and two-layered disks consolidated by unconstrained (*2*) and constrained (*3*) HPT processing: *a* – reflex (111), *b* – (222)

**Fig. 5.** Stress–strain diagrams of three-point testing of the two-layered samples consolidated by one turn under the pressure of 2 GPa by unconstrained ( $\square$ ) and constrained ( $\blacksquare$ ) processing

PACS: 61.05.fg, 75.60.-d, 75.30.Gw

В.Д. Запорожец, К.Л. Метлов

## ПЕРЕНОРМИРОВКА МИКРОМАГНИТНОЙ ТЕОРИИ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЙЯНИЯ НЕЙТРОНОВ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ РАЗЛИЧНЫМИ ВИДАМИ ФЛУКТУИРУЮЩЕЙ В ПРОСТРАНСТВЕ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 19 июля 2024 года

*Рассмотрено малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) ферромагнитным материалом со слабо неоднородной случайной магнитной анизотропией произвольного вида. Показано, что конкретный вид магнитной анизотропии не отражается на угловой зависимости сечений рассеяния, а ведет лишь к перенормировке параметров этой зависимости. Получены аналитические выражения коэффициентов перенормировки в перпендикулярной и параллельной геометриях МУРН для случаев одноосной и кубической анизотропий. Эти результаты могут быть полезны для более точной интерпретации магнитных свойств материалов при анализе экспериментальных данных МУРН.*

**Ключевые слова:** магнитное малоугловое рассеяние нейтронов, сечение рассеяния, магнитная анизотропия

### Введение

Как известно [1], нанокристаллические магнитомягкие материалы демонстрируют непревзойденные магнитомягкие свойства, которые хорошо описываются моделью случайной магнитной анизотропии. Согласно этой модели магнитную структуру аморфных и нанокристаллических магнитных сплавов можно представить как ансамбль случайных по своей морфологии и ориентации в пространстве магнитных однодоменных зерен, заключенных в ферромагнитной аморфной матрице. Макроскопические магнитные свойства нанокристаллических магнетиков оказываются обусловленными размером зерен и величиной их эффективной анизотропии.

Магнитное малоугловое рассеяние нейтронов – это метод, который позволяет исследовать магнитные неоднородности в объеме материалов на мезоскопическом масштабе длины от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров [2]. Случай одноосной анизотропии уже неоднократно обсуждался в контексте влияния наноструктурированных магнетиков на картину магнитного МУРН [2–6]. С другой стороны, в первых работах по микромагнитной теории МУРН [7] за отправную точку принималось пространственно неоднородное поле магнитной анизотропии, а его связь с параметрами маг-

нитного гамильтониана и симметрией нанокристаллов не обсуждалась. Здесь мы рассмотрим общий случай магнитной анизотропии, энергия которой задается произвольной функцией направления намагниченности. Это позволяет единообразно подойти к случаям одноосной, кубической (она является довольно распространенной в нанокристаллических железосодержащих сплавах [8,9]) и любой другой анизотропии.

Эксперимент МУРН, как правило, проводится в двух наиболее распространенных вариантах геометрии – так называемых параллельной и перпендикулярной. Будем считать, что внешнее магнитное поле всегда направлено вдоль оси  $OZ$ . А вот поток нейтронов направлен либо вдоль той же оси (в параллельной геометрии рассеяния), либо вдоль оси  $OX$  (в перпендикулярной геометрии). Соответствующие системы координат изображены на рис. 1 [10]. Каждый нейтрон рассеивается в некотором (случайном) направлении  $\mathbf{k}'$ , благодаря чему на детекторе (его плоскость перпендикулярна направлению падающего пучка нейтронов) статистически формируется изображение сечения рассеяния. Углы  $\alpha$  и  $\beta$  вектора рассеяния  $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$  в плоскости детектора показаны на рис. 1. Магнитное сечение рассеяния, как известно, определяется фурье-компонентами пространственно неоднородного вектора локальной намагниченности материала  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ . Когда падающий пучок нейтронов не поляризован и анализ поляризации рассеянных нейтронов не производится, можно получить следующие выражения для сечений рассеяния в двух геометриях [4]:

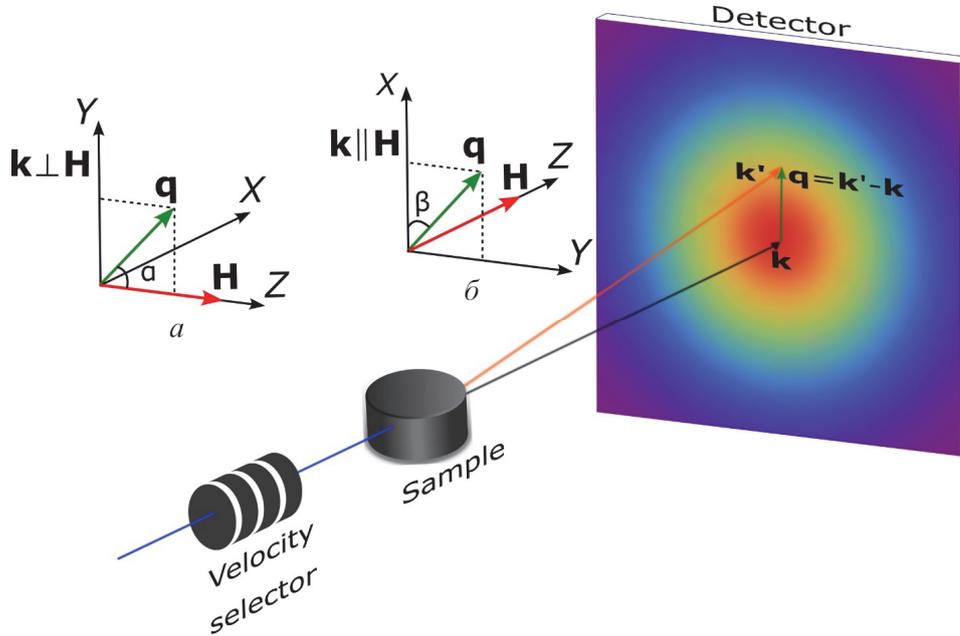
$$\frac{d\Sigma_M^\perp}{d\Omega} = Vb_H^2 \left[ |\tilde{M}_X|^2 + |\tilde{M}_Y|^2 \cos^2 \alpha + \left( |\tilde{M}_Z|^2 - |\tilde{M}_S|^2 \right) \sin^2 \alpha - \operatorname{Re} \left( \overline{\tilde{M}_Y} \tilde{M}_Z \right) \sin 2\alpha \right], \quad (1)$$

$$\frac{d\Sigma_M^\parallel}{d\Omega} = Vb_H^2 \left[ |\tilde{M}_X|^2 \sin^2 \beta + |\tilde{M}_Y|^2 \cos^2 \beta + \left( |\tilde{M}_Z|^2 - |\tilde{M}_S|^2 \right) - \operatorname{Re} \left( \overline{\tilde{M}_Y} \tilde{M}_X \right) \sin 2\beta \right], \quad (2)$$

где  $V$  – объем рассеяния;  $b_H = 2.906 \cdot 10^8 \text{ \AA}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  – магнитная длина рассеяния, приведенная к магнетону Бора;  $\tilde{M}_S$  – фурье-образ пространственно неоднородной намагниченности насыщения материала,  $\tilde{M}_{X/Y/Z}$  – фурье-образы компонент вектора намагниченности внутри материала. Линии поверх символов обозначают комплексное сопряжение, а тильды – преобразование Фурье, которое задается формулами

$$\begin{aligned} \tilde{F}(\mathbf{q}) &= \frac{1}{V} \iiint F(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \\ F(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{q}} \tilde{F}(\mathbf{q}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3)$$

Интегрирование в (3) производится по объему материала  $V = L \times L \times L$ , соответствующему объему когерентности нейтронного пучка [4], а декартовы компоненты вектора  $\mathbf{q} = \{q_X, q_Y, q_Z\}$  принимают все возможные значения, кратные  $2\pi/L$ .



**Рис. 1.** Схема типичного эксперимента МУРН. Показаны системы координат, используемые в случае перпендикулярной (а) и параллельной (б) геометрий. Вектор рассеяния  $\mathbf{q}$  лежит в плоскости детектора и задается через полярный угол в перпендикулярной и параллельной геометриях соответственно:  $\mathbf{q}^\perp = q\{0, \sin \alpha, \cos \alpha\}$  и  $\mathbf{q}^\parallel = q\{\cos \beta, \sin \beta, 0\}$  [10]

### 1. Решение микромагнитной задачи

Поиск равновесного распределения компонент вектора намагниченности (решение микромагнитной задачи) проводится путем минимизации полной магнитной энергии, учитывающей виды магнитных взаимодействий, присутствующих определенной модели [11,12]. Модель слабо неоднородного ферромагнетика с флуктуирующей в пространстве локальной намагниченностью насыщения  $M_S(\mathbf{r})$  уже неоднократно рассматривалась в работах [3,6,10] и включает в себя энергию обменного взаимодействия, энергию взаимодействия с внешним магнитным полем, а также магнитостатическую энергию и магнитную анизотропию. Здесь мы воспользуемся этой же моделью [6], но представим плотность энергии случайной магнитной анизотропии в самом общем виде

$$e_A = -K(\mathbf{r})\Phi[\mathbf{M}(\mathbf{r}) / M_S(\mathbf{r})], \quad (4)$$

где константа анизотропии  $K$  имеет размерность  $J/m^3$  и малую амплитуду, такую, что соответствующий безразмерный фактор качества  $Q(\mathbf{r}) = 2K(\mathbf{r}) / (\gamma_B \mu_0 M_S^2(\mathbf{r})) \ll 1$ , а  $|\Phi| \leq 1$ . В эту форму вписывается одноосная, кубическая и любая другая локальная магнитная анизотропия. Мы также будем считать, что в среднем материал является изотропным и пространственное среднее  $\langle Q(\mathbf{r}) \rangle = 0$ . Остальные члены рассматриваемого микромагнитного гамильтониана не отличаются от введенных в работе [6]. Для охвата нескольких систем единиц измерения магнитных величин, как и в [6], введем параметр  $\gamma_B$ , который равен единице в системе единиц Si и  $4\pi$  в системе CGS.

Как известно [11,12], минимизация полной энергии при дополнительном условии  $|\mathbf{M}| = M_S$  приводит к уравнениям Брауна  $[\mathbf{H}^{\text{eff}}, \mathbf{M}] = 0$  (статический частный случай уравнений Ландау–Лифшица). В них компоненты эффективного поля  $\mathbf{H}^{\text{eff}}$  определены как вариационные производные от функционала полной магнитной энергии  $E(\{\mathbf{M}(\mathbf{r})\})$  по компонентам векторного поля намагниченности  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ :

$$H_i^{\text{eff}} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\delta}{\delta M_i} = -\frac{1}{\mu_0} \left( \frac{\partial}{\partial M_i} - \nabla \cdot \frac{\partial}{\partial \nabla M_i} \right), \quad (5)$$

где  $i = X, Y, Z$ ,  $\mu_0$  – магнитная проницаемость вакуума, а  $\nabla = \{\partial / \partial X, \partial / \partial Y, \partial / \partial Z\}$  – оператор градиента.

Таким образом, эффективное поле случайной анизотропии имеет вид

$$H_{A,i} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial e_A}{\partial M_i} = \gamma_B M_S \frac{Q}{2} \frac{\partial \Phi(\mathbf{m})}{\partial m_i}, \quad (6)$$

где  $\mathbf{m} = \mathbf{M} / M_S$ , а эффективные поля, связанные с остальными слагаемыми в гамильтониане, не отличаются от вычисленных в работе [6].

Считаем, что в рассматриваемом нами слабо неоднородном материале намагниченность насыщения флуктуирует в пространстве  $M_S(\mathbf{r}) = M_0(1 + I_M(\mathbf{r}))$  вокруг среднего значения  $M_0 = \langle M_S(\mathbf{r}) \rangle$  так, что в среднем  $\langle I_M(\mathbf{r}) \rangle = 0$  и флуктуации эти малы:  $I_M(\mathbf{r}) \ll 1$ . В отсутствие флуктуаций ( $I_M \equiv 0$  и  $Q \equiv 0$ ) намагниченность рассматриваемого безграничного образца будет однородной и параллельной приложенному внешнему полю. Флуктуации малой амплитуды  $I_M, Q \ll 1$  вызывают малые неоднородности в распределении намагниченности на фоне однородного (насыщенного) состояния. Найти их можно из уравнений Брауна в рамках теории возмущений, представив намагниченность в виде ряда по степеням  $I_M, Q$ :

$$\mathbf{M} = \{0, 0, M_0\} + \mathbf{M}^{(1)} + \mathbf{M}^{(2)} + \dots, \quad (7)$$

где  $\mathbf{M}^{(i)}$  содержат слагаемые порядка  $i$ , в предположении, что  $I_M$  и  $Q$  имеют одинаковый порядок малости. В данной работе учитываются только слагаемые первого порядка малости по отклонениям вектора намагниченности от оси  $OZ$ .

Так как сечения рассеяния зависят от фурье-компонент намагниченности, удобно [3,6] решать уравнения Брауна в фурье-пространстве. Диполь-дипольное взаимодействие при этом учесть легко. При рассмотрении же остальных слагаемых в эффективном поле важно не упустить из виду, что произведения функций в физическом пространстве превращаются в их свертки  $P \otimes L = \sum_{\mathbf{q}'} P(\mathbf{q}')L(\mathbf{q}-\mathbf{q}')$  в пространстве Фурье. Подставляя в уравнения Брауна выражения для фурье-образов эффективных полей, неоднократно описанные в других работах [3,5,6], и решая их в первом порядке малости по амплитудам флуктуаций намагниченности насыщения и фактора качества  $I_M, Q \ll 1$ , получаем выражения для компонент намагниченности:

$$\tilde{m}_X^{(1)} = \frac{\tilde{h}_{A,X}(h_q + y_q^2) + \tilde{h}_{A,Y}x_q y_q - h_q \tilde{I}_M z_q x_q}{h_q(h_q + x_q^2 + y_q^2)}, \quad (8)$$

$$\tilde{m}_Y^{(1)} = \frac{\tilde{h}_{A,Y}(h_q + x_q^2) + \tilde{h}_{A,X}x_q y_q - h_q \tilde{I}_M z_q y_q}{h_q(h_q + x_q^2 + y_q^2)}, \quad (9)$$

где  $h_q = h + L_0^2 q^2$  ( $L_0$  – среднее значение длины обменного взаимодействия,  $h = H / (\gamma_B M_0)$  – безразмерное внешнее магнитное поле  $H$ );  $\{x_q, y_q, z_q\} = \mathbf{q} / q$ ;  $\tilde{m}_{X/Y}^{(1)} = \tilde{M}_{X/Y}^{(1)} / M_0$ ;  $\tilde{h}_{A,X/Y} = \tilde{H}_{A,X/Y} / (\gamma_B M_0)$ .

## 2. Магнитные сечения малоуглового рассеяния нейтронов

Сечения МУРН получаются подстановкой выражений (8), (9) в (1), (2). Но поскольку экспериментально исследуются неупорядоченные наноструктурированные материалы, необходимо дополнительно провести операцию двойного усреднения  $\langle \Sigma \rangle = \|\| \Sigma \|\|$ , описанную в работе [6]: по ансамблю возможных реализаций микроструктуры образца внутри объема когерентности нейтронного пучка (который состоит из двух поперечных длин когерентности, варьирующихся в пределах 130–320 nm, и продольной, составляющей около 10 nm)  $\|\| \Sigma \|\|$ , а также по всевозможным (случайным) направлениям осей анизотропии  $\lceil \Sigma \rceil$ . Эти два вида усреднения коммутируют между собой. В отличие от работы [6], здесь угловое усреднение выполним путем вращения осей с помощью матрицы, параметризованной через углы Эйлера  $\hat{R}(\theta)\hat{R}(\varphi)\hat{R}(\psi)$ , по формуле

$$\langle \Sigma \rangle = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \Sigma(\theta, \varphi, \psi) \sin \theta d\theta d\varphi d\psi. \quad (10)$$

Это необходимо для унификации операции усреднения и корректного сравнения результатов при наличии нескольких осей анизотропии.

Усреднение дает следующие выражения соответственно для перпендикулярного и параллельного сечений рассеяния:

$$\frac{d\Sigma_M^\perp}{d\Omega} = Vb_H^2 M_0^2 \left\{ \eta \|\tilde{Q}^2\| \left\| \frac{1}{h_q^2} + \frac{z_q^2}{(h_q^2 + y_q^2)^2} \right\| + \|\tilde{I}_M^2\| \left\| \frac{2y_q^2 z_q^2}{(h_q^2 + y_q^2)} + \frac{y_q^2 z_q^4}{(h_q^2 + y_q^2)^2} \right\| \right\}, \quad (11)$$

$$\frac{d\Sigma_M^\parallel}{d\Omega} = Vb_H^2 M_0^2 \frac{\eta \|\tilde{Q}^2\|}{h_q^2}, \quad (12)$$

где  $\|\tilde{I}_M^2\|$ ,  $\|\tilde{Q}^2\|$  – средние по реализациям микроструктуры образца от квадратов фурье-образов флуктуаций пространственно неоднородных соответственно намагниченности насыщения и фактора качества анизотропии;  $\eta$  – число, получающееся в результате углового усреднения по всевозможным направлениям осей анизотропии. Далее будут рассмотрены два частных случая анизотропии – одноосная и кубическая.

Если  $\Phi(\mathbf{m}) = [\mathbf{m} \cdot \mathbf{d}(\mathbf{r})]^2$ , т.е. анизотропия одноосная (где  $\mathbf{d}(\mathbf{r})$  – ее случайный директор,  $|\mathbf{d}(\mathbf{r})| = 1$ ), то, как известно [6],  $\mathbf{H}_A = \gamma_B M_S Q(\mathbf{r}) [\mathbf{m} \cdot \mathbf{d}(\mathbf{r})] \mathbf{d}(\mathbf{r})$  и операция усреднения (10) дает следующие выражения для  $\langle \tilde{h}_{A,X/Y}^2 \rangle$ :

$$\langle \tilde{h}_{A,X}^2 \rangle = \langle \tilde{h}_{A,Y}^2 \rangle = \frac{1}{15} \|\tilde{Q}^2\|. \quad (13)$$

Сечения рассеяния приобретают вид (11), (12) с  $\eta = \eta_U = 1/15$ , что в точности совпадает с результатом работы [6], где дополнительно предполагалось, что величина фактора качества случайной анизотропии связана с величиной неоднородностей намагниченности насыщения  $Q = \kappa I_M$ ,  $\kappa \leq 1$ .

Нужно отметить, что угловое усреднение в [6] проводилось по направлениям оси анизотропии интегрированием по полярному и азимутальному углам ее направляющего вектора в сферической системе координат. Здесь же усреднение выполнено по всем трем независимым углам вращения твердого тела. Как видим, в случае одноосной (но не кубической!) анизотропии оба эти подхода эквивалентны и приводят к одинаковому результату.

Если случайная анизотропия является кубической, то функция  $\Phi(\mathbf{m})$  выглядит следующим образом:

$$\Phi(\mathbf{m}) = \left[ (\mathbf{m} \cdot \mathbf{u}_1)^2 (\mathbf{m} \cdot \mathbf{u}_2)^2 + (\mathbf{m} \cdot \mathbf{u}_2)^2 (\mathbf{m} \cdot \mathbf{u}_3)^2 + (\mathbf{m} \cdot \mathbf{u}_1)^2 (\mathbf{m} \cdot \mathbf{u}_3)^2 \right], \quad (14)$$

где  $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3$  – случайно распределенные, но взаимно перпендикулярные направляющие векторы локальных осей ( $|\mathbf{u}_1|=1, |\mathbf{u}_2|=1, |\mathbf{u}_3|=1$ ) анизотропии. Тогда эффективное поле, связанное такой анизотропией, может быть представлено в виде

$$\mathbf{H}_A^C = \gamma_B M_S Q(\mathbf{r}) \frac{1}{2} \sum_{i \neq j \neq k=1}^3 (\mathbf{m}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{u}_i) \left[ (\mathbf{m}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{u}_j)^2 + (\mathbf{m}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{u}_k)^2 \right] \mathbf{u}_i. \quad (15)$$

Усредненные квадраты его фурье-компонент выглядят соответствующим образом:

$$\langle \tilde{h}_{A,X}^2 \rangle = \langle \tilde{h}_{A,Y}^2 \rangle = \frac{2}{105} \|\tilde{Q}^2\|, \quad (16)$$

а сечения рассеяния имеют вид (11), (12), но уже с  $\eta = \eta_C = 2/105$ . Можно отметить, что кубическая анизотропия (при том же факторе качества и той же амплитуде изменения энергии анизотропии) проявляет себя в сечениях рассеяния на порядок слабее. Дальнейшее уменьшение вклада можно ожидать и для анизотропии более высоких порядков, которым будут соответствовать другие значения  $\eta$ .

При анализе же экспериментальных данных в перпендикулярной геометрии рассеяния принято раскладывать сечения на вклады, связанные с флуктуациями анизотропии и намагниченности [3]:

$$\frac{d\Sigma_M^\perp}{d\Omega} = S_H(q) R_H^\perp(\mathbf{q}^\perp, h) + S_M(q) R_M^\perp(\mathbf{q}^\perp, h), \quad (17)$$

где  $S_M(q) = V b_H^2 M_0^2 \|\tilde{I}_M^2\|$  – функция рассеяния продольной намагниченности, которая не зависит от вида случайной анизотропии;  $S_H(q)$  – функция рассеяния поля анизотропии, может быть представлена следующим образом:

$$S_H(q) = 2V b_H^2 M_0^2 \eta \|\tilde{Q}^2\|. \quad (18)$$

В силу проведенного усреднения обе эти функции могут зависеть лишь от модуля вектора рассеяния, но не от его направления. Угловая зависимость сечения рассеяния определяется микромагнитными функциями отклика  $R_H^\perp(\mathbf{q}^\perp, h)$  и  $R_M^\perp(\mathbf{q}^\perp, h)$ , которые для всех видов анизотропии идентичны [5]:

$$R_H^\perp(\mathbf{q}^\perp, h) = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{h_q^2} + \frac{\cos \alpha}{(h_q + \sin^2 \alpha)} \right], \quad (19)$$

$$R_M^\perp(\mathbf{q}^\perp, h) = \frac{2 \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha}{(h_q + \sin^2 \alpha)} + \frac{\sin^2 \alpha \cos^4 \alpha}{(h_q + \sin^2 \alpha)^2}. \quad (20)$$

Это значит, что вид слабо флуктуирующей анизотропии лишь косвенно отражается на угловой зависимости перпендикулярных сечений рассеяния путем относительной модуляции амплитуд функций отклика (19) и (20). Параллельное же сечение рассеяния (12) во всех случаях остается изотропным.

### Заключение

На основе микромагнитной теории МУРН рассмотрено сечение малоуглового рассеяния нейтронов наноструктурированными магнетиками со слабой флуктуирующей в пространстве магнитной анизотропией – одноосной и кубической. Показано, что вид анизотропии отражается на сечениях рассеяния лишь за счет перенормировки функций отклика. Вычислены коэффициенты перенормировки для рассмотренных случаев одноосной и кубической анизотропий. Эти результаты могут оказаться полезными при интерпретации данных МУРН для определения магнитных свойств материалов.

1. *K.M. Krishnan*, Fundamentals and Applications of Magnetic Materials, Oxford (2016).
2. *A. Michels*, Magnetic Small-Angle Neutron Scattering: A Probe for Mesoscale Magnetism Analysis, Oxford University Press (2021).
3. *V.D. Zaporozhets, Y. Oba, A. Michels, K.L. Metlov*, J. Appl. Crystallogr. **55**, 592 (2022).
4. *A. Michels*, J. Phys. Condens. Matter **26**, 383201 (2014).
5. *A. Michels, D. Mettus, D. Honecker, K.L. Metlov*, Phys. Rev. **B94**, 054424 (2016).
6. *K.L. Metlov, A. Michels*, Phys. Rev. **B91**, 054404 (2015).
7. *A. Michels, J. Weissmüller*, Rep. Prog. Phys. **71**, 6 (2008).
8. *K. Suzuki, N. Ito, S. Saranu, U. Herr, A. Michels, J.S. Garitaonandia*, J. Appl. Phys. **103**, 07E730 (2008).
9. *N. Ito, A. Michels, J. Kohlbrecher, J.S. Garitaonandia, K. Suzuki, J.D. Cashion*, J. Magn. Magn. Mater. **316**, 458 (2007).
10. *В.Д. Запорожец, К.Л. Метлов*, ФТВД **33**, № 4, 77 (2023).
11. *A. Aharoni*, Introduction to the Theory of Ferromagnetism, Clarendon press, Oxford (1996).
12. *H. Kronmüller, M. Fähnle*, Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solids, Cambridge University Press (2003).

*V.D. Zaporozhets, K.L. Metlov*

RENORMALIZATION OF THE MICROMAGNETIC THEORY OF SMALL-ANGLE NEUTRON SCATTERING DUE TO DIFFERENT TYPES OF SPACE-FLUCTUATING MAGNETIC ANISOTROPY

Small-angle neutron scattering (SANS) by a ferromagnetic material with a weakly inhomogeneous random magnetic anisotropy of an arbitrary type is considered. It is shown that a specific type of magnetic anisotropy does not affect the angular dependence of the scattering cross sections, but results in a renormalization of the parameters of this dependence only. Analytical expressions for the renormalization coefficients in perpendicular and parallel SANS geometries are obtained for the cases of uniaxial and cubic anisotropy. These results can be useful for a more accurate interpretation of the magnetic properties of materials when analyzing experimental SANS data.

**Keywords:** magnetic small-angle neutron scattering, scattering cross section, magnetic anisotropy

**Fig. 1.** Scheme of a typical SANS experiment. The coordinate systems used in the case of perpendicular (*a*) and parallel geometries (*b*) are shown. The scattering vector  $\mathbf{q}$  lies in the detector plane; it is specified through the polar angle in perpendicular and parallel geometries, respectively:  $\mathbf{q}^{\perp} = q\{0, \sin \alpha, \cos \alpha\}$  and  $\mathbf{q}^{\parallel} = q\{\cos \beta, \sin \beta, 0\}$  [10]

PACS: 71.36.+c, 75.70.Cn, 71.38.-k, 78.20.Np

О.С. Сухорукова<sup>1,2</sup>

## СУПЕРРЕЗОНАНСНЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ СОСТОЯНИЯ НА УЕДИНЕННОЙ ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА МАГНИТНОЙ И НЕМАГНИТНОЙ СРЕД. ЭЛАСТО-ДИПОЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ

<sup>1</sup>Донецкий государственный университет

<sup>2</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 6 июня 2024 года

*Показано, что даже на уединенной границе раздела немагнитной и магнитной сред гибридизация магнитоупругого (МУ) и магнитодипольного (МД) взаимодействий может приводить к формированию «суперрезонансных» состояний в сплошном спектре фононного излучения вытекающих поверхностных магнонных поляронов. Установлено, что в этом случае для падающего извне на поверхность магнетика остронаправленного акустического пучка становится возможным резкое усиление эффектов незеркального отражения (в частности, эффекта Шоха).*

**Ключевые слова:** «темные» состояния, вытекающие магнонные поляроны, незеркальное отражение, эффект Шоха

Поиск новых механизмов и условий формирования в сплошном спектре излучения открытых динамических систем «темных» состояний с нулевой радиационной шириной (связанных состояний в континууме (ССК)) представляет в настоящее время не только несомненный академический, но и практический интерес как в фотонике, так и в акустике гибридных гетероструктур [1,2]. Не в последнюю очередь это касается магноники – быстро развивающегося в последние годы раздела спиновой электроники, находящегося на стыке двух указанных выше направлений [3]. Среди ее целей – создание широкой гаммы таких устройств по переработке и хранению информации, которые были бы основаны на применении не физического перемещения зарядов, а состояния спинов как более компактных и энергоэффективных носителей информации.

Это, в частности, существенно расширяет перспективную элементную базу прежде всего за счет привлечения магнитных диэлектриков. В качестве носителя единицы информации предполагается использовать поляризацию спиновой волны (магнона), отражающую характер движения ее спинов. Однако и в данном случае (как в принципе и для любого твердотельного устройства функциональной электроники) для разработки адекватной физической модели ключевую роль играет корректный учет влияния решетки и на характер перемещения носителя информации, и на его связь с внешними

источниками. Что касается спиновых волн, речь идет о гибридных магнон-фононных состояниях, для которых авторами [4], по аналогии с физикой поляронов в проводящих кристаллах [5], был предложен термин «магнонный полярон». Ряд механизмов, обеспечивающих формирование ССК в сплошном спектре фононного излучения радиационных магнонных поляронов в гибридных магнитных структурах (как открытых, так и полуоткрытых), описан в серии работ [6–11]. В частности, в [11] показано, что в окрестности поверхностных ССК симметрично защищенного типа (согласно классификации [2]) имеет место формирование суперрезонансных (высокодобротных) МУ-состояний. Для этих состояний при падении узконаправленного фононного пучка на уединенную границу раздела сред резко усиливаются незеркальные эффекты отражения. Здесь в первую очередь речь идет о пространственном эффекте Шоха – акустическом аналоге эффекта Гуса–Хенхен.

Однако результаты, полученные в [9], имеют ряд существенных ограничений с точки зрения целей настоящей работы. В частности, в качестве механизма формирования на уединенной границе раздела магнитной и немагнитной сред как собственно поверхностных ССК, так и суперрезонансных состояний на их основе рассматривалась исключительно гибридизация магнитоупругого и неоднородного обменного взаимодействий.

Цель данной работы – анализ условий существования принципиальной возможности формирования вблизи уединенной границы магнитной и немагнитной сред поверхностного ССК симметрично защищенного (согласно классификации [2]) типа за счет совместного учета только МУ- и МД-взаимодействий.

Пусть верхнее полупространство ( $y > 0$ ) с нормалью к поверхности  $\mathbf{q}$  занято идеальной жидкостью (соответствующие величины будем обозначать знаком «тильда»), в которой потенциал смещений  $\tilde{\phi}$ , плотность  $\tilde{\rho}$ , модули сжатия  $\tilde{\lambda}$  и смещения  $\tilde{\mathbf{u}}$ , тензор напряжений  $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}$  связаны соотношениями [12]:

$$\tilde{\mathbf{u}} = \nabla \tilde{\phi}, \quad \tilde{\boldsymbol{\sigma}} = -\tilde{\rho} \frac{\partial^2 \tilde{\phi}}{\partial t^2}, \quad \tilde{\mathbf{k}}^2 = \frac{\tilde{\rho}}{\tilde{\lambda}} \omega^2. \quad (1)$$

Относительно нижнего полупространства ( $y < 0$ ) будем полагать, что оно занято пространственно однородным легкоосным (ось  $OZ$ ) антиферромагнетиком (АФМ). Для двухподрешеточной модели ( $|\mathbf{M}_1| = |\mathbf{M}_2| = M_0$ , где  $M_0$  – намагниченность насыщения подрешеток  $\mathbf{M}_{1,2}$ ) обменно коллинеарного центросимметричного АФМ, обладающего изотропным упругим и МУ-взаимодействиями, соответствующая плотность термодинамического потенциала в терминах векторов ферро- ( $\mathbf{m} = (\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2)/2M_0$ ) и антиферромагнетизма ( $\mathbf{l} = (\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)/2M_0$ ) имеет вид [13]:

$$F = M_0^2 \left( \frac{\delta}{2} \mathbf{m}^2 - \frac{b}{2} l_z^2 + \gamma l_{ik} u_{ik} - M_0^{-1} \mathbf{m} \mathbf{h} \right) + \frac{\lambda}{2} u_{ii}^2 + \mu u_{ik}^2, \quad (2)$$

где  $\mathbf{h}$  – МД-поле. Если  $b > 0$ , то АФМ-среда (2) будет иметь цилиндрическую симметрию, ось вращения которой в декартовой системе координат

$OZ \parallel \mathbf{l}_0$ . В целом МУ-динамика такой магнитной среды будет во многом отвечать пьезомагнетику и описываться замкнутой системой уравнений, состоящей из основного уравнения механики сплошной среды, уравнений Ландау–Лифшица для векторов  $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{l}$  и уравнений магнитостатики:

$$\frac{2}{g} \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial t} = [\mathbf{m}H_{\mathbf{m}}] + [\mathbf{l}H_{\mathbf{l}}], \quad \frac{2}{g} \frac{\partial \mathbf{l}}{\partial t} = [\mathbf{m}H_{\mathbf{l}}] + [\mathbf{l}H_{\mathbf{m}}], \quad \text{div} \mathbf{B} = 0, \quad \text{rot} \mathbf{H} = 0, \quad (3)$$

где  $g$  – гиромангнитное отношение, которое будем считать одинаковым для обеих подрешеток;  $H_{\mathbf{r}} \equiv -\delta W / \delta \mathbf{r}$  – эффективное поле ( $\mathbf{r} = \mathbf{m}, \mathbf{l}$ ).

При этом часть материальных соотношений, отвечающих уравнению (2), та же, что и для упругоизотропной немагнитной среды [14]. Однако вследствие одновременного учета МУ- и МД-взаимодействий в указанной выше декартовой системе координат дополнительно возникают и материальные соотношения, характерные для среды с динамическим пьезомагнитным взаимодействием [15,16]. В случае сдвиговой волны с  $\mathbf{u} \parallel OZ$ ,  $\mathbf{k} \in XY$  материальные соотношения для АФМ-слоя (2) с учетом введенных выше обозначений могут быть представлены в виде

$$\begin{cases} \sigma_{zx} = c_{\perp} \frac{\partial u_z}{\partial x} - i\beta_* h_y, & \begin{cases} B_x = \mu_{\perp} h_x - 4\pi i\beta_* \frac{\partial u_z}{\partial y}, \\ B_y = \mu_{\perp} h_y + 4\pi i\beta_* \frac{\partial u_z}{\partial x}, \end{cases} \\ \sigma_{zy} = c_{\perp} \frac{\partial u_z}{\partial y} + i\beta_* h_x, & \end{cases} \quad (4)$$

$$\begin{cases} c_{\perp} \equiv \mu \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{\bar{\omega}_0^2 - \omega^2}; \quad \beta_* \equiv \frac{gM_0^2 \gamma \omega}{\bar{\omega}_0^2 - \omega^2}; \quad \bar{\omega}_0^2 \equiv \omega_0^2 + \omega_{me}^2, \\ \chi \equiv \frac{\varepsilon \omega_*^2}{\bar{\omega}_0^2 - \omega^2}; \quad \varepsilon \equiv \frac{16\pi}{\delta}; \quad \mu_{\perp} \equiv 1 + 4\pi\chi, \end{cases}$$

где  $\mathbf{B}$  – магнитная индукция;  $\mathbf{h} = -\nabla\varphi$  – приведенное магнитное поле (где  $\varphi$  – магнитостатический потенциал);  $c_{\perp}$ ,  $\beta_*$  – эффективные упругий и пьезомагнитный модули соответственно;  $\mu_{\perp}$  – компоненты тензора магнитной проницаемости.

Для упрощения расчетов будем полагать, что на границе раздела между полуограниченными магнитной (2) и немагнитной (1) средами дополнительно имеется акустически тонкий слой идеального диамагнетика:

$$\sigma_{zy} = \tilde{\sigma}_{zy} = 0, \quad \sigma_{xy} = \tilde{\sigma}_{xy} = 0, \quad \sigma_{yy} = \tilde{\sigma}_{yy}, \quad u_y = \tilde{u}_y, \quad B_y = 0, \quad y = 0. \quad (5)$$

Как следствие, для АФМ-среды (2) и краевой задачи (5) стандартный расчет также приводит к характеристическому уравнению – полиному четвертой степени относительно  $\eta^2 \equiv -(\mathbf{k}\mathbf{q})^2 > 0$  ( $\mathbf{k} = \{h \cos \vartheta, i\eta, h \sin \vartheta\}$ ) с корнями  $\eta_j^2(\omega, h), j = 1, \dots, 4$ . В результате пространственную структуру вектора упругих смещений  $\mathbf{u}$ , вектора магнитной индукции  $\mathbf{B}$  и трех компонент

тензора упругих напряжений  $\overset{=}{\sigma\mathbf{q}}$  для АФМ-среды (2) при  $u_i (y \rightarrow -\infty) \rightarrow 0$  и  $\varphi (y \rightarrow -\infty) \rightarrow 0$ , следуя [17], можно представить в виде

$$\mathbf{u} = \sum_{j=1}^4 A_j \mathbf{U}^{(j)} e_j, \quad \mathbf{V} = \sum_{j=1}^4 A_j \mathbf{V}_j e_j, \quad \overset{=}{\sigma\mathbf{q}} = \sum_{j=1}^4 A_j \overset{=}{\sigma}^{(j)} e_j, \quad (6)$$

где  $e_j \equiv \exp(\eta_j y) \exp[i(k_x x + k_z z - \omega t)]$ .

Если  $\vartheta \rightarrow 0$ , то имеем

$$\eta_1^2 \rightarrow k_x^2 - \omega^2/s_t^2, \quad \eta_2^2 \rightarrow k_x^2 - \omega^2/s_t^2, \quad \eta_3^2 \rightarrow k_x^2 - \frac{\omega^2}{s_t^2} \frac{\omega_0^2 + \omega_{me}^2 - \omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2},$$

$$\eta_4^2 \rightarrow k_x^2. \quad (7)$$

В полной аналогии с методикой расчета [12] несложно получить следующую пространственную структуру для коллинеарных  $\mathbf{q}$  компонент векторов  $\mathbf{u}$  и  $\overset{=}{\sigma}$ :

$$\mathbf{u}\mathbf{q} = \sum_{j=1}^4 F_{j1}^d \mathbf{U}^{(j)} \mathbf{q} e_j A_1, \quad \overset{=}{\sigma}\mathbf{q} = \sum_{j=1}^4 \overset{=}{\sigma}^{(j)} \mathbf{q} F_{j1}^d A_1 e_j, \quad F_{11}^d = 1, \quad A_v = F_{v1}^d A_1,$$

$$(v = 2-4). \quad (8)$$

В результате, если в немагнитной среде (1) на границу раздела (5) падает плоская объемная волна с частотой  $\omega$  и волновым вектором  $\mathbf{k}$ , то при  $\eta_j^2(\omega, h) > 0$  ( $j = 1, \dots, 4$ ) (т.е. в условиях полного внутреннего отражения) с учетом введенных выше обозначений ее коэффициент отражения от поверхности полуограниченного легкоосного АФМ (2) можно представить в виде

$$V = \frac{i\tilde{Z} + Z_{in}}{i\tilde{Z} - Z_{in}}. \quad (9)$$

Здесь  $Z_{in}$  – входной поверхностный акустический импеданс магнитного полупространства, тогда как  $\tilde{Z}$  – поверхностный волновой импеданс полуограниченной акустически менее плотной среды, занятой идеальной жидкостью. В соответствии с теорией волновых процессов в слоистых средах [12] полюс в (9) характеризует несобственные (вытекающие) волны в такой системе, если одновременно и  $\text{Re}\tilde{Z} \neq 0$ , и  $\eta_j^2(\omega, h) > 0$  ( $j = 1, \dots, 4$ ). При заданном значении  $\omega$  нулю знаменателя в (9) будет отвечать комплексное значение  $k_x, k_z$ . В этом случае в магнетике распространяется поверхностная МУ-волна, генерирующая в верхней среде объемную акустическую волну. Согласно теории открытых волноводов подобная объемная упругая волна в сопряженной акустически менее плотной среде и отвечает одному открытому каналу фононного излучения.

В пределе  $\vartheta \rightarrow 0$  соотношение для входного поверхностного импеданса в (9) с учетом (6)–(8) структурно принимает вид

$$Z_{in} \equiv \frac{\mathbf{q}\sigma\mathbf{q}}{\mathbf{u}\mathbf{q}} \approx \frac{\Delta_R \Delta_{BIC} - \vartheta^2 (\sigma_{yy}^{(2)} f_B - \varphi_B \sigma_{yy}^{(1)})}{\Delta_{BIC} (u_{1y} \sigma_{xy}^{(2)} - u_{2y} \sigma_{xy}^{(1)}) - \vartheta^2 (\varphi_B u_{1y} - f_B u_{2y})}, \quad (10)$$

$$\Delta_R(\omega, h) \equiv \sigma_{yy}^{(1)} \sigma_{xy}^{(2)} - \sigma_{yy}^{(2)} \sigma_{xy}^{(1)}, \quad \Delta_{BIC} \equiv \sigma_{yz}^{(3)} B_{y4} - \sigma_{yz}^{(4)} B_{y3}$$

(выражения для  $f_B(\omega, h)$ ,  $\varphi_B(\omega, h)$  не приводятся вследствие громоздкости). Таким образом, при  $|\Delta_{BIC}| + |\vartheta| \rightarrow 0$  в (10) и числитель, и знаменатель могут независимо стремиться к нулю, одновременно обращаясь в нуль при  $\mathbf{a} \parallel \mathbf{l}_0 \parallel OZ$ ,  $\mathbf{b} \parallel OX$ ,  $\Delta_{BIC}(\vartheta = 0) = 0$ . В этом предельном случае в (9) структура коэффициента отражения  $V(\vartheta = 0)$  принимает вид, характерный для амплитудного коэффициента отражения плоской объемной волны, падающей из жидкости на поверхность полуграниченного упругоизотропного немагнитного твердого тела [12]:

$$V = \frac{i\tilde{Z} - Z_{in}}{i\tilde{Z} + Z_{in}}, \quad Z_{in}(\vartheta = 0) = \frac{\sigma_{yy}^{(1)} \sigma_{xy}^{(2)} - \sigma_{yy}^{(2)} \sigma_{xy}^{(1)}}{u_{1y} \sigma_{xy}^{(2)} - u_{2y} \sigma_{xy}^{(1)}}. \quad (11)$$

При этом в (11) входной поверхностный импеданс  $Z_{in}(\vartheta = 0) = 0$  с учетом (10) соответствует спектру поверхностной волны Рэлея в полуграниченной упругоизотропной немагнитной среде  $\Delta_R(\omega, h) = 0$  [12,17].

Одновременно спектр «темного» состояния симметрично защищенного поверхностного ССК, индуцированного совместным учетом МУ- и МД- взаимодействий (в (9), (10)  $\Delta_{BIC}(\vartheta = 0) = 0$ ), с учетом (5) имеет вид [15]:

$$(\omega_0^2 - \omega^2) \eta_3 = - \frac{h \varepsilon \omega_{me}^2 \omega^2}{(\omega_{me}^2 + \omega_0^2)(1 + \varepsilon) - \omega^2}; \quad \eta_{3,4}^2 > 0 \quad (12)$$

или в эластостатическом пределе  $\omega^2 \approx \omega_0^2(1 + \varepsilon)$ .

Таким образом, в окрестности формирования данного типа поверхностного ССК (12) для структуры входного поверхностного волнового импеданса (10) в окрестности точки ССК ( $\omega = \omega'$ ,  $h = h'$ ) при заданном  $\omega$  и  $|\vartheta| \ll 1$  получим

$$Z_{in}(|\vartheta| \ll 1) \approx C \frac{h - h_I(\omega)}{h - h_{II}(\omega)}, \quad C(\omega, h) \propto \text{const}. \quad (13)$$

Как известно, в кристаллоакустике существует понятие особой объемной волны, характеризующейся свойством нормальной компоненты потока энергии на границе раздела сред с акустическим контрастом, но в отражающей полуграниченной среде глубина локализации такой волны равна бесконечности (см., напр., [18]). По этой причине в дальнейшем дисперсионные соотношения, определяемые из (10), (13) как  $h = h_I(\omega)$  ( $Z_{in}(h, \omega) = 0$ ) и

$h = h_{II}(\omega)$  ( $Z_{in}^{-1}(h, \omega) = 0$ ), будем соответственно называть особой поверхностной волной первого и второго типов (см. также [9,19]). Для каждой из них в любой момент времени строго равен нулю мгновенный поток энергии через уединенную границу раздела магнитной и немагнитной сред. С учетом сказанного по мере приближения к точке формирования поверхностного ССК ( $h = h'$ ,  $\omega = \omega'$ ) в уравнениях (9), (10) выполняется условие

$$|h_{II}(\omega) - h'(\omega)| + |h_I(\omega) - h'(\omega)| \rightarrow 0. \quad (14)$$

В результате, если в этих условиях из акустически менее плотной среды (в данном случае занимающей верхнее полупространство) на поверхность рассматриваемой полуограниченной магнитной среды падает квазиплоская объемная упругая волна, то в условиях акустического полного внутреннего отражения с учетом (9), (13) для отраженной волны будет иметь место эффект незеркального отражения первого порядка. В данном случае это лежащее в плоскости падения волны продольное смещение вдоль границы раздела сред, величину которого для узконаправленного акустического пучка с учетом введенных выше обозначений можно представить как [15]:

$$\Delta(\omega, h) \approx -\frac{\partial}{\partial h} 2 \arctg\left(\frac{Z_{in}}{\tilde{Z}}\right). \quad (15)$$

В результате в соответствии с (15) при заданном  $\omega$  и сканировании по углу вследствие (10) и (13) величина  $\Delta(\omega, h)$  будет достигать локального максимума как для  $h \rightarrow h_I(\omega)$ , так и для  $h \rightarrow h_{II}(\omega)$ . По мере приближения к точке существования поверхностного ССК (14) каждый из этих максимумов (15) будет неограниченно (в рамках рассматриваемой модели) возрастать.

Таким образом, совместный учет МУ- и МД-взаимодействий делает возможным формирование в сплошном спектре излучения вытекающих магнанных поляронов симметрично защищенных поверхностных «темных» состояний (а в их окрестности – суперрезонансных поверхностных состояний) уже на уединенной границе раздела немагнитной и магнитной сред. В условиях акустического полного внутреннего отражения это приводит к резкому росту эффекта незеркального отражения первого порядка (эффекта Шоха), если параметры падающего извне остронаправленного акустического пучка стремятся к характерным параметрам для рассматриваемого типа поверхностных «темных» состояний.

Автор статьи выражает глубокую признательность доктору физ.-мат. наук профессору В.М. Юрченко за поддержку идеи данной работы и плодотворное обсуждение результатов.

1. C.W. Hsu, B. Zhen, A.D. Stone, J.D. Joannopoulos, M. Soljačić, Nat. Rev. Mater. **1**, 16048 (2016).
2. S.I. Azzam, A.V. Kildishev, Adv. Opt. Mater. **9**, 2001469 (2021).
3. Y. Li, W. Zhang, V. Tyberkevych, W.-K. Kwok, A. Hoffmann, V. Novosad, J. Appl. Phys. **128**, 130902 (2020).

4. *A. Kamra, H. Keshtgar, P. Yan, G.E.W. Bauer*, Phys. Rev. **B91**, 104409 (2015).
5. *С.И. Пекар*, Исследования по электронной теории кристаллов, Гостехиздат, Москва (1951).
6. *О.С. Сухорукова, А.С. Тарасенко, С.В. Тарасенко, В.Г. Шавров*, Письма в ЖЭТФ **112**, 458 (2020).
7. *С.В. Тарасенко, В.Г. Шавров*, Письма в ЖЭТФ **113**, 475 (2021).
8. *С.В. Тарасенко, В.Г. Шавров*, Письма в ЖЭТФ **115**, 94 (2022).
9. *Ю.В. Гуляев, О.С. Сухорукова, А.С. Тарасенко, С.В. Тарасенко, В.Г. Шавров*, ДАН **505**, 10 (2022).
10. *O.S. Sukhorukova, A.S. Tarasenko, S.V. Tarasenko, V.G. Shavrov*, Phys. Met. Metallogr. **125**, 419 (2024).
11. *Ю.В. Гуляев, О.С. Сухорукова, А.С. Тарасенко, С.В. Тарасенко, В.Г. Шавров*, ДАН **514**, 83 (2024).
12. *Л.М. Бреховских*, Волны в слоистых средах, Изд-во АН СССР, Москва (1957).
13. *В.И. Ожогин, В.Л. Преображенский*, УФН **155**, 593 (1988).
14. *Дж. Такер, В. Рэмpton*, Гиперзвук в физике твердого тела, Мир, Москва (1975).
15. *Ю.В. Гуляев, С.В. Тарасенко, В.Г. Шавров*, УФН **181**, 595 (2011).
16. *В.Г. Шавров, Т.В. Лаптева, С.В. Тарасенко*, ДАН **416**, 471 (2007).
17. *М.К. Балакирев, И.А. Гилинский*, Волны в пьезокристаллах, Наука, Новосибирск (1982).
18. *N. Favretto-Cristini, D. Komatitsch, J.M. Carcione, F. Cavallini*, Ultrasonics **51**, 653 (2011).
19. *Ю.В. Гуляев, С.В. Тарасенко, В.Г. Шавров*, УФН **190**, 933 (2020).

*O.S. Sukhorukova*

SUPER-RESONANCE SURFACE STATES AT SINGLE INTERFACE OF A MAGNETIC MEDIUM AND A NON-MAGNETIC ONE. ELASTIC DIPOLE MECHANISM

It is shown that even at a single interface of a non-magnetic medium and a magnetic one, hybridization of magnetoelastic interaction (ME) and magneto-dipole one (MD) can result in formation of «super-resonance» states in continuous spectrum of phonon radiation of leaking surface magnon polarons. It is found that in this case a sharp increase in effects of nonspecular reflection (in particular, Schoch effect) becomes possible for an incident acoustic beam on the magnetic surface.

**Keywords:** «dark» states, leaking magnon polarons, nonspecular reflection, Schoch effect

PACS: 65.40.Gr, 65.40.Ba, 62.20.-x

Д.А. Червинский, А.В. Христов, В.В. Шелест

## НЕТРИВИАЛЬНЫЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗВЕРНУТОЙ ФОРМЫ ЯКОБИАНОВ. ЧАСТЬ 1

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

*Получены нестандартные и при этом нетривиальные связи между термодинамическими коэффициентами на основе применения метода якобианов в развернутой форме, в том числе с использованием калибровочных соотношений. Большая часть взаимосвязей между термодинамическими коэффициентами, определяемыми на базе дилатометрических величин, найдена впервые.*

**Ключевые слова:** термодинамические коэффициенты, дилатометрия, калориметрия, калибровочное соотношение, метод якобианов

### Введение

Общеизвестно, что при традиционном описании физического состояния конденсированной среды используют термодинамические коэффициенты [1–13], которые характеризуют дилатометрические и калориметрические свойства системы (прил. 1). Механические свойства среды описывает дилатометрия, что связано с определением изменения таких параметров, как давление  $P$  и объем  $V$ . Тепловые же характеристики описывает калориметрия, устанавливающая связи между соответствующими физическими величинами. Особо отметим термическую зависимость всех вышеобозначенных параметров, а также термодинамических коэффициентов.

Традиционно термодинамика оперирует четырьмя переменными  $(P, V, S, T)$  и их взаимозависимостями. При этом по аналогии с механикой переменные  $(P, T)$  – это так называемые термодинамические силы, а  $(V, S)$  – условные термодинамические координаты. Их удельные производные определяют (прил. 1) соответствующие термодинамические коэффициенты. Очевидно, что существуют 12 таких коэффициентов, среди которых только три являются независимыми. Выбор последних произволен и определяется прежде всего удобством описания физической действительности посредством эксперимента. При математических расчетах, связанных с установлением соотношений между термодинамическими коэффициентами, удобно пользоваться методологией якобианов. Применять данную технику удобно, если оперировать такими понятиями, как условные единицы, а именно примитивными единичными якобианами типа  $\partial(x, y) / \partial(x, y) = 1$ , где переменные  $(x, y)$  вы-

бираются из множества вышеуказанных термодинамических величин, и детерминантами, содержащимися в калибровочных соотношениях вида  $\partial(S, T) / \partial(V, P) = 1$  или  $\partial(V, P) / \partial(S, T) = 1$  [1–13]. Этот подход позволяет использовать единичные якобианы путем их перемножения и применения далее чисто алгебраических методов, например, следующим образом:

$$1 = \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(x, y)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(S, T)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(x, y)}{\partial(V, P)},$$

$$1 = \frac{\partial(V, P)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(x, y)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(V, P)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(x, y)}{\partial(S, T)}.$$

Заметим, что число таких единичных якобианов равно восьми.

Подчеркнем еще раз, что техника расчетов с использованием подобных якобианов допускает обращение с ними, как с обычными дробями.

Нами исследованы ситуации, когда при умножении якобианов, определяющих термодинамические коэффициенты, на тривиальные условные единицы в процессе преобразований появляются новые детерминанты, требующие записи их в развернутой форме. Именно на использовании такой развернутой формы якобианов и базируется настоящая работа (прил. 2).

### 1. Расчет дилатометрических коэффициентов, характеризующих расширение, основанный на применении якобианов в развернутой форме

Следуя прил. 1, запишем изобарический коэффициент теплового расширения для прямой и обратной величин, используя единичные якобианы, в частности  $\partial(S, V) / \partial(S, V)$ , приводящие к детерминантам в развернутой форме:

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} = \frac{1}{V} \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(S, V)} = \frac{1}{V} \frac{\partial(V, P)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)} =$$

$$= \frac{1}{V} \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, P)} = \frac{1}{V} \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} \left[ \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} - \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \right], \quad (1.1)$$

$$\frac{1}{\alpha_P} = V \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} = V \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(S, V)} = V \frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(V, P)} =$$

$$= V \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, S)} = V \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} - \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} \right]. \quad (1.2)$$

Привести правые части выражений (1.1) и (1.2) к виду, содержащему непосредственно термодинамические коэффициенты, можно достаточно большим числом способов. Выберем только некоторые из них.

Выразим все встречающиеся в (1.1), (1.2) якобианы через термодинамические коэффициенты, раскроем скобки и, произведя, где нужно, сокращения, придем к следующим результатам:

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} \left[ \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} - \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \right] = \frac{\alpha_P l_T^{(V)}}{m_V^{(T)}} + \frac{C_P}{m_V^{(T)} K_T}, \quad (1.3)$$

$$\frac{1}{\alpha_P} = V \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} - \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} \right] = \frac{1}{\alpha_S} + \frac{m_V^{(T)} K_S}{C_V}. \quad (1.4)$$

Еще один вариант преобразований предполагает перемножение якобианов в (1.3), (1.4) и их попарную группировку определенным способом (см. ниже). Отметим, что из каждой тройки сомножителей можно выбрать две различные пары для группировки и соответственно из двух троек возможно построить большое число комбинаций. В настоящей работе выбираем наиболее «симметричную» из них.

Таким образом, из (1.3) следует

$$\begin{aligned} \alpha_P &= \frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} \right] \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} - \left[ \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \right] \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \right\} = \\ &= \frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} \right] \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} - \left[ \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(P, T)} \right] \frac{\partial(V, T)}{\partial(T, P)} \right\}. \end{aligned} \quad (1.5)$$

Процедуру, приведшую к равенствам (1.5), проделаем и с обратным коэффициентом вида (1.2). В результате получим

$$\begin{aligned} \frac{1}{\alpha_P} &= V \left\{ \left[ \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \right] \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} - \left[ \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} \right] \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} \right\} = \\ &= V \left\{ \left[ \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} \right] \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} - \left[ \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} \right] \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} \right\}. \end{aligned} \quad (1.6)$$

Теперь в выражении (1.5) переставим в парах детерминантов, заключенных в квадратные скобки, их знаменатели и далее заменим все якобианы на соответствующие термодинамические коэффициенты (см. прил. 1). После элементарных преобразований находим

$$\begin{aligned} \alpha_P &= \frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(S, V)} \right] \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} - \left[ \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, V)} \right] \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \right\} = \\ &= \frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(S, V)} \right] \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} - \left[ \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(S, V)} \right] \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \right\}, \\ \alpha_P &= \frac{\alpha_P l_T^{(V)}}{m_V^{(T)}} + \frac{\alpha_P C_P}{C_V} = \frac{\alpha_P^2}{\alpha_S} + \frac{\alpha_P K_S}{K_T}. \end{aligned} \quad (1.7)$$

По аналогии с (1.5) и (1.7) произведем выкладки с равенствами (1.6). В результате получим

$$\begin{aligned} \frac{1}{\alpha_P} &= V \left\{ \left[ \frac{\partial(S,V)}{\partial(V,S)} \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} \right] \frac{\partial(P,V)}{\partial(S,V)} - \left[ \frac{\partial(S,V)}{\partial(S,V)} \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} \right] \frac{\partial(P,S)}{\partial(V,S)} \right\} = \\ &= V \left\{ \left[ \frac{\partial(S,V)}{\partial(S,V)} \frac{\partial(P,V)}{\partial(P,V)} \right] \frac{\partial(T,S)}{\partial(V,S)} - \left[ \frac{\partial(S,V)}{\partial(V,S)} \frac{\partial(P,S)}{\partial(P,V)} \right] \frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)} \right\}, \\ \frac{1}{\alpha_P} &= -\frac{VT}{m_V^{(T)}} + \frac{K_S}{P\beta_V} = \frac{1}{\alpha_S} + \frac{Vm_P^{(T)}}{C_V}. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Теперь применим в расчетах развернутую форму калибровочных соотношений. Остановимся, как будет видно из контекста, исключительно на двух вариантах этих соотношений.

Таким образом, при использовании расширенной формы калибровки  $\partial(S,T)/\partial(V,P)$ , перемножения якобианов и соответствующей их группировки получаем предварительное равенство

$$\begin{aligned} \alpha_P &= \frac{1}{V} \frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)} \cdot 1 = \frac{1}{V} \frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)} \frac{\partial(S,T)}{\partial(V,P)} = \\ &= \frac{1}{V} \frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)} \left[ \frac{\partial(S,P)}{\partial(V,P)} \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} - \frac{\partial(S,V)}{\partial(P,V)} \frac{\partial(T,P)}{\partial(V,P)} \right] = \\ &= \frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)} \frac{\partial(S,P)}{\partial(V,P)} \right] \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} - \left[ \frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)} \frac{\partial(S,V)}{\partial(P,V)} \right] \frac{\partial(T,P)}{\partial(V,P)} \right\}. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Переставим теперь знаменатели якобианов в квадратных скобках и будем иметь

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V,P)}{\partial(V,P)} \frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)} \right] \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} - \left[ \frac{\partial(V,P)}{\partial(P,V)} \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,P)} \right] \frac{\partial(T,P)}{\partial(V,P)} \right\}. \quad (1.10)$$

Подставляя в выражение (1.10) термодинамические коэффициенты из прил. 1, после элементарных сокращений (где это необходимо) получаем окончательное выражение

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \frac{C_P}{T} \frac{1}{P\beta_V} + \frac{1}{V} \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,P)} \frac{1}{V\alpha_P}. \quad (1.11)$$

Дальнейшие преобразования равенства (1.11) требуют использования расширенного варианта входящего в него якобиана  $\partial(S,V)/\partial(T,P)$ . В результате уравнение (1.11) приобретает вид

$$\alpha_P = \frac{C_P}{VTP\beta_V} + \left[ \frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)} \frac{\partial(S,T)}{\partial(P,T)} - \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)} \frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)} \right] \frac{1}{V^2\alpha_P}. \quad (1.12)$$

Как и в предыдущих случаях, заменим якобианы на термодинамические коэффициенты и после вычислений получим

$$\alpha_P = \frac{C_P}{VTP\beta_V} + \left[ V\alpha_P \frac{l_T^{(V)}}{T} + \frac{V}{K_T} \frac{C_P}{T} \right] \frac{1}{V^2\alpha_P} = \frac{C_P}{VTP\beta_V} + \frac{l_T^{(V)}}{TV} + \frac{C_P}{TVK_T\alpha_P}. \quad (1.13)$$

При другом способе комбинирования якобианов в фигурных скобках в (1.9) имеем

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} \right] \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} - \left[ \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \right] \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \right\}. \quad (1.14)$$

Поменяв местами в равенстве (1.14) знаменатели якобианов в квадратных скобках, получим

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V, P)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, P)} \right] \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} - \left[ \frac{\partial(V, P)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, P)} \right] \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \right\}. \quad (1.15)$$

Переходя в (1.15) к термодинамическим коэффициентам, находим

$$\alpha_P = \frac{m_P^{(T)}}{TK_T} - \frac{m_V^{(T)}}{VT}. \quad (1.16)$$

Если использовать обратное калибровочное соотношение  $\partial(V, P)/\partial(S, T) = 1$ , то на начальной стадии преобразований следует исходить из выражения

$$\begin{aligned} \alpha_P &= \frac{1}{V} \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} \cdot 1 = \frac{1}{V} \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(S, T)} = \\ &= \frac{1}{V} \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} \left[ \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} - \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \right]. \end{aligned} \quad (1.17)$$

Как и в предыдущем случае, при перемножении якобианов комбинируем их первым из вышеуказанных способов и одновременно переставляем знаменатели в квадратных скобках. Таким образом, приходим к результату:

$$\begin{aligned} \alpha_P &= \frac{1}{V} \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} \left[ \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} - \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \right] = \\ &= \frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} \right] \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} - \left[ \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \right\} = \\ &= \frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V, P)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(T, P)} \right] \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} - \left[ \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, P)} \right] \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \right\}. \end{aligned} \quad (1.18)$$

Переходя в выражении (1.18) к термодинамическим коэффициентам, получаем связь:

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V, P)}{\partial(S, T)} \frac{V}{K_T} \right] P\beta_S + \left[ \frac{\partial(V, P)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, P)} \right] \frac{T}{l_T^{(V)}} \right\}. \quad (1.19)$$

При преобразовании данного уравнения выбираем простейший вариант: калибровку принимаем за единицу, а якобиан  $\partial(V, S)/\partial(T, P)$  расшифровываем (см. прил. 2). При этом получаем

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left[ 1 \cdot \frac{V}{K_T} P \beta_S + 1 \cdot \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, P)} \frac{T}{l_T^{(V)}} \right] = \frac{P \beta_S}{K_T} + \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, P)} \frac{T}{V l_T^{(V)}}. \quad (1.20)$$

Обращаясь к прил. 2 для раскрытия якобиана  $\partial(V, S) / \partial(T, P)$ , заключаем, что равенство (1.20) приобретает вид

$$\alpha_P = \frac{P \beta_S}{K_T} + \alpha_P - \frac{C_P}{K_T l_T^{(V)}}. \quad (1.21)$$

По той же схеме, по которой мы преобразовали прямую величину  $\alpha_P$ , трансформируем обратный параметр  $1 / \alpha_P$ .

В случае применения прямого калибровочного соотношения исходим из выражения

$$\begin{aligned} \frac{1}{\alpha_P} &= V \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \cdot 1 = V \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} = \\ &= V \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \left[ \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} - \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \right]. \end{aligned} \quad (1.22)$$

В соответствующем варианте группировки якобианов по аналогии с вышеизложенным из (1.22) получаем

$$\frac{1}{\alpha_P} = V \left\{ \left[ \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} \right] \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} - \left[ \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \right] \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \right\}. \quad (1.23)$$

Переставляя знаменатели якобианов в квадратных скобках в (1.23) и переходя к термодинамическим коэффициентам, будем иметь

$$\frac{1}{\alpha_P} = \frac{m_P^{(T)}}{TP \alpha_P \beta_V} - \frac{m_V^{(T)}}{TV \alpha_P^2}. \quad (1.24)$$

Если при перемножении якобианы в (1.22) группируются вторым из указанных выше способов, то приходим к следующему равенству:

$$\frac{1}{\alpha_P} = V \left\{ \left[ \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} \right] \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} - \left[ \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \right] \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \right\}. \quad (1.25)$$

Подставляя в (1.25) вместо якобианов термодинамические коэффициенты, после элементарных вычислений будем иметь:

$$\frac{1}{\alpha_P} = \frac{m_P^{(T)}}{PT \alpha_P \beta_V} - \frac{m_V^{(T)}}{TV \alpha_P^2}. \quad (1.26)$$

Преобразование коэффициента адиабатического расширения и его обратной величины начинаем с использования единичного якобиана  $\partial(P, T) / \partial(P, T)$ . Вначале перемножим якобианы, затем переставим в произведении знаменатели и далее распишем соответствующие детерминанты:

$$\begin{aligned}\alpha_S &= \frac{1}{V} \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \cdot 1 = \frac{1}{V} \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, T)} = \frac{1}{V} \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(T, S)} = \\ &= \frac{1}{V} \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, T)} = \frac{1}{V} \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \left[ \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} - \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \right],\end{aligned}\quad (1.27)$$

$$\begin{aligned}\frac{1}{\alpha_S} &= V \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \cdot 1 = V \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, T)} = V \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, S)} = \\ &= V \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, S)} = V \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} - \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} \right].\end{aligned}\quad (1.28)$$

Как и ранее, выразим якобианы в (1.27), (1.28) через термодинамические коэффициенты, раскроем скобки и, производя (где необходимо) сокращения, получим равенства

$$\begin{aligned}\alpha_S &= \frac{1}{V} \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \left[ \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} - \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \right] = \\ &= \frac{1}{V} \frac{T}{l_T^{(V)}} \left[ \frac{l_T^{(V)}}{T} V \alpha_P + \frac{C_P}{T} \frac{V}{K_T} \right] = \alpha_P + \frac{C_P}{K_T l_T^{(V)}},\end{aligned}\quad (1.29)$$

$$\begin{aligned}\frac{1}{\alpha_S} &= V \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} - \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} \right] = \\ &= V \frac{l_T^{(V)}}{T} \left[ \frac{1}{V \alpha_S} \frac{T}{m_V^{(T)}} + \frac{T}{C_V} \frac{K_S}{V} \right] = \frac{l_T^{(V)}}{\alpha_S m_V^{(T)}} + \frac{K_S l_T^{(V)}}{C_V}.\end{aligned}\quad (1.30)$$

Теперь применим вариант преобразований, когда в произведениях якобианов, заключенных в квадратные скобки (см. (1.29) и (1.30)), поменяем знаменатели, а затем перейдем к термодинамическим коэффициентам. В результате, как нетрудно убедиться, получим результаты, совпадающие с предыдущими.

Теперь при преобразованиях будем опираться на произведения трех якобианов. Объединяя их попарно одинаковым образом в каждом слагаемом (см. ниже), находим

$$\begin{aligned}\alpha_S &= \frac{1}{V} \left[ \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} - \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \right] = \\ &= \frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} \right] \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} - \left[ \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \right] \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \right\} = \\ &= \frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} \right] \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} - \left[ \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \right] \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \right\},\end{aligned}\quad (1.31)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\alpha_S} &= V \left[ \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} - \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} \right] = \\
 &= V \left\{ \left[ \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \right] \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} - \left[ \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} \right] \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} \right\} = \\
 &= V \left\{ \left[ \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} \right] \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} - \left[ \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} \right] \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} \right\}. \quad (1.32)
 \end{aligned}$$

Дальнейшие преобразования выражений (1.31), (1.32) заключаются в перестановке знаменателей якобианов в квадратных скобках с последующей заменой всех якобианов термодинамическими коэффициентами. При этом выбираем вариант, когда встречающиеся в вычислениях якобианы, входящие в калибровочные соотношения, приравниваются к единице (в принципе, можно использовать и их развернутую форму). В результате получаем соотношения

$$\begin{aligned}
 \alpha_S &= \frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(S, T)} \right] \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} - \left[ \frac{\partial(P, T)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(S, T)} \right] \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \right\} = \\
 &= \frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(P, T)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(S, T)} \right] \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} - \left[ \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} \right] \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \right\} = \\
 &= \alpha_P - \frac{P\beta_S}{K_T} = -\frac{l_T^{(V)}}{TV} - \frac{C_P}{Vl_T^{(P)}}, \quad (1.33)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\alpha_S} &= V \left\{ \left[ \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, T)} \right] \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} - \left[ \frac{\partial(S, T)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, T)} \right] \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} \right\} = \\
 &= V \left\{ \left[ \frac{\partial(S, T)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)} \right] \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} - \left[ \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, T)} \right] \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} \right\} = \\
 &= \frac{l_T^{(V)}}{\alpha_S m_V^{(T)}} + \frac{K_S}{\alpha_S K_T} = \frac{\alpha_P}{\alpha_S^2} + \frac{C_P}{\alpha_S C_V}. \quad (1.34)
 \end{aligned}$$

Теперь займемся преобразованиями с применением калибровочных соотношений. Используя калибровочное соотношение  $\partial(S, T)/\partial(V, P)$  в развернутом виде, предварительно находим

$$\begin{aligned}
 \alpha_S &= \frac{1}{V} \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \cdot 1 = \frac{1}{V} \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} = \\
 &= \frac{1}{V} \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \left[ \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} - \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \right], \quad (1.35)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\alpha_S} &= V \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \cdot 1 = V \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} = \\
 &= V \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \left[ \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} - \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \right]. \quad (1.36)
 \end{aligned}$$

В последующем, опираясь на заготовки (1.35), (1.36), переходим к перемножению якобианов и к их симметричной группировке попарно (по аналогии с предыдущими случаями) и получаем

$$\begin{aligned} \alpha_S &= \frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} \right] \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} - \left[ \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \right] \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \right\} = \\ &= \frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} \right] \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} - \left[ \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \right] \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \right\}, \end{aligned} \quad (1.37)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\alpha_S} &= V \left\{ \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} \right] \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} - \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \right] \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \right\} = \\ &= V \left\{ \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} \right] \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} - \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \right] \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \right\}. \end{aligned} \quad (1.38)$$

Теперь выполним перестановку знаменателей в парных группах с последующим переходом к термодинамическим коэффициентам. В результате придем к следующим выводам:

$$\begin{aligned} \alpha_S &= \frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} - \left[ \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \right\} = \\ &= \frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} - \left[ \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \right\} = \\ &= -\frac{m_V^{(T)} \beta_S}{VT \beta_V} - \frac{m_V^{(T)} \alpha_S}{TV \alpha_P} = -\frac{m_V^{(T)} m_P^{(T)}}{VTl_T^{(P)}} - \frac{\left(m_V^{(T)}\right)^2}{VTl_T^{(V)}}, \end{aligned} \quad (1.39)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\alpha_S} &= V \left\{ \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, S)} \right] \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} - \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(V, S)} \right] \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \right\} = \\ &= V \left\{ \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(V, S)} \right] \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} - \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, S)} \right] \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \right\} = \\ &= -\frac{K_S}{P \beta_V} + \frac{1}{\alpha_P} = -\frac{Vm_P^{(T)}}{C_V} + \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, S)} \frac{Vm_V^{(T)}}{T}. \end{aligned} \quad (1.40)$$

Для расшифровки якобиана, содержащегося в уравнении (1.40), воспользуемся прил. 2, где детерминанты такого типа выражены через термодинамические коэффициенты (конкретно – формулой (П2.2)). После соответствующих сокращений последнее выражение в (1.40) окончательно запишется в виде

$$\frac{1}{\alpha_S} = -\frac{Vm_P^{(T)}}{C_V} + \frac{1}{\alpha_S} + \frac{m_V^{(T)} K_S}{C_V}. \quad (1.41)$$

Аналогично (1.35)–(1.41) поступим с преобразованием, включающим обратное (по отношению к только что использованному) калибровочное соотношение. Используя развернутый вид калибровочного соотношения, будем иметь

$$\begin{aligned}\alpha_S &= \frac{1}{V} \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \cdot 1 = \frac{1}{V} \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(S, T)} = \\ &= \frac{1}{V} \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \left[ \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} - \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \right],\end{aligned}\quad (1.42)$$

$$\begin{aligned}\frac{1}{\alpha_S} &= V \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \cdot 1 = V \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(S, T)} = \\ &= V \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \left[ \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} - \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \right].\end{aligned}\quad (1.43)$$

Далее, опираясь на (1.42), (1.43), перемножим якобианы и попарно сгруппируем их «симметричным» образом аналогично тому, как это было проделано ранее. В результате получим

$$\begin{aligned}\alpha_S &= \frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} \right] \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} - \left[ \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \right\} = \\ &= \frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} - \left[ \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \right] \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \right\},\end{aligned}\quad (1.44)$$

$$\begin{aligned}\frac{1}{\alpha_S} &= V \left\{ \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} \right] \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} - \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \right\} = \\ &= V \left\{ \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} - \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \right] \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \right\}.\end{aligned}\quad (1.45)$$

Наконец, переставим знаменатели в парных группах и заменим якобианы на соответствующие термодинамические коэффициенты:

$$\begin{aligned}\alpha_S &= \frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V, S)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} - \left[ \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \right\} = \\ &= \frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} - \left[ \frac{\partial(V, S)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \right\} = \\ &= \frac{TP\alpha_S\beta_S}{l_T^{(P)}} - \frac{TV\alpha_S^2}{l_T^{(V)}}.\end{aligned}\quad (1.46)$$

$$\begin{aligned}\frac{1}{\alpha_S} &= V \left\{ \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} \right] \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} - \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, S)} \right] \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \right\} = \\ &= V \left\{ \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} \right] \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} - \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, S)} \right] \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \right\} = \\ &= -\frac{VTP\beta_S}{C_V} - \frac{VT}{l_T^{(V)}} = -\frac{TK_S}{l_T^{(P)}} + \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, S)} V^2 \alpha_S.\end{aligned}\quad (1.47)$$

Отметим, что в формуле (1.46) перестановка знаменателей якобианов не приводит к получению новых результатов. В то же время из (1.47) следует, что для обратного коэффициента возможны два результата. Более того, в одном из них присутствует детерминант  $\partial(P, T) / \partial(V, S)$ . Если использовать (с учетом знака) формулу (П2.2), то, исходя из (1.47), получим

$$\begin{aligned} \frac{1}{\alpha_S} &= -\frac{TK_S}{l_T^{(P)}} + \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, S)} V^2 \alpha_S = -\frac{TK_S}{l_T^{(P)}} - \\ &- \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} - \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} \right] V^2 \alpha_S = \\ &= -\frac{TK_S}{l_T^{(P)}} - \left[ \frac{T}{V \alpha_S m_V^{(T)}} + \frac{TK_S}{V C_V} \right] V^2 \alpha_S = -\frac{TK_S}{l_T^{(P)}} - \frac{TV}{m_V^{(T)}} - \frac{TK_S V \alpha_S}{C_V}. \end{aligned} \quad (1.48)$$

## 2. Расчет упругих модулей

Определим соотношения, связывающие изотермический упругий модуль конденсированной среды с другими термодинамическими величинами, на основе использования якобианов в развернутой форме. Начнем с определения и в дальнейшем подвергнем его преобразованию, связанному с умножением на тривиальный единичный детерминант  $\partial(S, V) / \partial(S, V)$ . В данном контексте имеем

$$\begin{aligned} K_T &= -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \cdot 1 = -V \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(S, V)} = -V \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(V, T)} = \\ &= V \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \left[ \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} - \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} \right]. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Поступая аналогичным образом, сделаем заготовку для обратной величины упругого модуля и найдем

$$\begin{aligned} \kappa_T &= \frac{1}{K_T} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \cdot 1 = -\frac{1}{V} \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(S, V)} = -\frac{1}{V} \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, T)} = \\ &= \frac{1}{V} \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} \left[ \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} - \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \right]. \end{aligned} \quad (2.2)$$

В выражениях (2.1) и (2.2) вместо якобианов введем термодинамические коэффициенты (см. прил. 1) и выполним элементарные алгебраические преобразования. В результате получим соотношения

$$K_T = V \frac{C_V}{T} \left[ \frac{T}{m_V^{(T)}} \frac{1}{V \alpha_S} + \frac{K_S}{V} \frac{T}{C_V} \right] = \frac{C_V}{m_V^{(T)} \alpha_S} + K_S, \quad (2.3)$$

$$\kappa_T = \frac{1}{V} \frac{T}{C_V} \left[ \frac{l_T^{(V)}}{T} V \alpha_P + \frac{C_P}{T} \frac{V}{K_T} \right] = \frac{l_T^{(V)} \alpha_P}{C_V} + \frac{C_P}{C_V K_T}. \quad (2.4)$$

Заметим теперь, что если в квадратных скобках в равенствах (2.1) и (2.2) переставить знаменатели в произведениях якобианов и заменить получившиеся детерминанты на термодинамические коэффициенты, то в результате элементарных преобразований придем к равенствам, тождественным (2.3) и (2.4).

Далее, если в (2.1) и (2.2) внести соответствующие якобианы в квадратные скобки с последующей «симметричной» попарной группировкой детерминантов, то придем к таким четырем выражениям (если не придерживаться указанного принципа «симметрии», вариантов группировки может быть гораздо больше):

$$\begin{aligned} K_T &= V \left\{ \left[ \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} \frac{\partial(P,V)}{\partial(S,V)} \right] \frac{\partial(T,S)}{\partial(V,S)} - \left[ \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} \frac{\partial(P,S)}{\partial(V,S)} \right] \frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)} \right\} = \\ &= V \left\{ \left[ \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} \frac{\partial(T,S)}{\partial(V,S)} \right] \frac{\partial(P,V)}{\partial(S,V)} - \left[ \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} \frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)} \right] \frac{\partial(P,S)}{\partial(V,S)} \right\}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} \kappa_T &= \frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V,T)}{\partial(V,S)} \frac{\partial(S,T)}{\partial(P,T)} \right] \frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)} - \left[ \frac{\partial(V,T)}{\partial(V,S)} \frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)} \right] \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)} \right\} = \\ &= \frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V,T)}{\partial(V,S)} \frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)} \right] \frac{\partial(S,T)}{\partial(P,T)} - \left[ \frac{\partial(V,T)}{\partial(V,S)} \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)} \right] \frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)} \right\}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Теперь в квадратных скобках поменяем знаменатели в якобианах и перейдем к термодинамическим коэффициентам с использованием прил. 1. После некоторых тривиальных преобразований получим такие результаты:

$$\begin{aligned} K_T &= V \left\{ \left[ \frac{\partial(S,V)}{\partial(S,V)} \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)} \right] \frac{\partial(T,S)}{\partial(V,S)} - \left[ \frac{\partial(S,V)}{\partial(V,S)} \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,V)} \right] \frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)} \right\} = \\ &= V \left\{ \left[ \frac{\partial(S,V)}{\partial(V,S)} \frac{\partial(T,S)}{\partial(T,V)} \right] \frac{\partial(P,V)}{\partial(S,V)} - \left[ \frac{\partial(S,V)}{\partial(S,V)} \frac{\partial(T,V)}{\partial(T,V)} \right] \frac{\partial(P,S)}{\partial(V,S)} \right\} = \\ &= \frac{P\beta_V}{\alpha_S} + \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,V)} \frac{VT}{C_V} = -\frac{Vl_T^{(P)}}{m_V^{(T)}} + K_S, \end{aligned} \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned} \kappa_T &= \frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V,T)}{\partial(V,S)} \frac{\partial(S,T)}{\partial(P,T)} \right] \frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)} - \left[ \frac{\partial(V,T)}{\partial(V,S)} \frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)} \right] \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)} \right\} = \\ &= \frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V,T)}{\partial(V,S)} \frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)} \right] \frac{\partial(S,T)}{\partial(P,T)} - \left[ \frac{\partial(V,T)}{\partial(V,S)} \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)} \right] \frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)} \right\} = \\ &= \frac{l_T^{(V)}\alpha_P}{C_V} + \frac{C_P}{C_V K_T} = \frac{\alpha_P l_T^{(V)}}{C_V} + \frac{C_P}{C_V K_T}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Заметим, что в соотношениях (2.7) встречается якобиан  $\partial(P,S)/\partial(T,V)$ , развернутая форма которого, выраженная через термодинамические коэффициенты, получена в прил. 2. Используя указанное представление, исходя из (2.7), получим дополнительное соотношение

$$\begin{aligned}
 K_T &= \frac{P\beta_V}{\alpha_S} + \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,V)} \frac{VT}{C_V} = \frac{P\beta_V}{\alpha_S} + \left[ \frac{P\beta_V l_T^{(P)}}{T} + \frac{K_T C_V}{VT} \right] \frac{VT}{C_V} = \\
 &= \frac{P\beta_V}{\alpha_S} + \frac{PV\beta_V l_T^{(P)}}{C_V} + K_T.
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

Дальнейшие вычисления проведем по аналогии с предыдущими, опираясь на калибровочные соотношения  $\partial(S,T)/\partial(V,P)=1$  и  $\partial(V,P)/\partial(S,T)=1$ . Их последовательное применение приводит к предварительным выражениям:

$$\begin{aligned}
 K_T &= -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -V \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)} \cdot 1 = -V \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(S,T)}{\partial(V,P)} = -V \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(V,P)}{\partial(S,T)} = \\
 &= -V \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)} \left[ \frac{\partial(S,P)}{\partial(V,P)} \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} - \frac{\partial(S,V)}{\partial(P,V)} \frac{\partial(T,P)}{\partial(V,P)} \right] = \\
 &= -V \left\{ \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(S,P)}{\partial(V,P)} \right] \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} - \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(S,V)}{\partial(P,V)} \right] \frac{\partial(T,P)}{\partial(V,P)} \right\} = \\
 &= -V \left\{ \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} \right] \frac{\partial(S,P)}{\partial(V,P)} - \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(T,P)}{\partial(V,P)} \right] \frac{\partial(S,V)}{\partial(P,V)} \right\} = \\
 &= -V \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(V,P)}{\partial(S,T)} = -V \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)} \left[ \frac{\partial(V,T)}{\partial(S,T)} \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,S)} - \frac{\partial(V,S)}{\partial(T,S)} \frac{\partial(P,T)}{\partial(S,T)} \right] = \\
 &= -V \left\{ \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(V,T)}{\partial(S,T)} \right] \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,S)} - \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(V,S)}{\partial(T,S)} \right] \frac{\partial(P,T)}{\partial(S,T)} \right\} = \\
 &= -V \left\{ \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,S)} \right] \frac{\partial(V,T)}{\partial(S,T)} - \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(P,T)}{\partial(S,T)} \right] \frac{\partial(V,S)}{\partial(T,S)} \right\}.
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

В соотношениях (2.10) в квадратных скобках сделаем перестановки «знаменателей» якобианов. В результате получим предварительные равенства следующего вида:

$$\begin{aligned}
 K_T &= -V \left\{ \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,P)} \frac{\partial(S,P)}{\partial(V,T)} \right] \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} - \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,P)} \frac{\partial(S,V)}{\partial(V,T)} \right] \frac{\partial(T,P)}{\partial(V,P)} \right\} = \\
 &= -V \left\{ \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,V)} \frac{\partial(T,V)}{\partial(V,T)} \right] \frac{\partial(S,P)}{\partial(V,P)} - \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,P)} \frac{\partial(T,P)}{\partial(V,T)} \right] \frac{\partial(S,V)}{\partial(P,V)} \right\} = \\
 &= -V \left\{ \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(S,T)} \frac{\partial(V,T)}{\partial(V,T)} \right] \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,S)} - \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(T,S)} \frac{\partial(V,S)}{\partial(V,T)} \right] \frac{\partial(P,T)}{\partial(S,T)} \right\} = \\
 &= -V \left\{ \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(T,S)} \frac{\partial(P,S)}{\partial(V,T)} \right] \frac{\partial(V,T)}{\partial(S,T)} - \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(S,T)} \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)} \right] \frac{\partial(V,S)}{\partial(T,S)} \right\}.
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

Опираясь на данные прил. 1, заменим в (2.11) якобианы на термодинамические коэффициенты и, выполнив элементарные алгебраические преобразования, получим соответствующие равенства:

$$\begin{aligned} K_T &= \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, T)} \frac{V}{P\alpha_P\beta_S} - \frac{C_V}{VT\alpha_P^2} = \frac{m_P^{(T)}}{T\alpha_P} - \frac{K_T m_V^{(T)}}{VT\alpha_P} = \\ &= -\frac{VTP\beta_S}{l_T^{(V)}} - \frac{VTC_V}{(l_T^{(V)})^2} = \frac{VT^2}{l_T^{(V)}l_T^{(P)}} \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, T)} - \frac{VTK_T\alpha_S}{l_T^{(V)}}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Подставляя в уравнения (2.12) выражения для якобианов из прил. 2, будем иметь

$$\begin{aligned} K_T &= \frac{V\beta_V l_T^{(P)}}{T\alpha_P\beta_S} + \frac{K_T C_V}{PT\alpha_P\beta_S} - \frac{C_V}{VT\alpha_P^2} = \\ &= \frac{m_P^{(T)}}{T\alpha_P} - \frac{K_T m_V^{(T)}}{VT\alpha_P} = -\frac{VTP\beta_S}{l_T^{(V)}} - \frac{VTC_V}{(l_T^{(V)})^2} = \\ &= -\frac{VTP\beta_V}{l_T^{(V)}} - \frac{TK_T C_V}{l_T^{(V)}l_T^{(P)}} - \frac{VTK_T\alpha_S}{l_T^{(V)}}. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Процедуру, примененную к уравнениям (2.10)–(2.13), используем для преобразования обратного термического коэффициента упругости:

$$\begin{aligned} \kappa_T &= -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \cdot 1 = -\frac{1}{V} \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} = \\ &= -\frac{1}{V} \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \left[ \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} - \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \right] = \\ &= -\frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} \right] \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} - \left[ \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \right] \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \right\} = \\ &= -\frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} \right] \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} - \left[ \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \right] \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \right\} = \\ &= -\frac{1}{V} \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(S, T)} = -\frac{1}{V} \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \left[ \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} - \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \right] = \\ &= -\frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} \right] \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} - \left[ \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \right\} = \\ &= -\frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} - \left[ \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \right] \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \right\}. \end{aligned} \quad (2.14)$$

В равенствах (2.14) выполним перестановку знаменателей якобианов, сгруппированных попарно, и получим

$$\begin{aligned}
 \kappa_T &= -\frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(P, T)} \right] \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} - \left[ \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, T)} \right] \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \right\} = \\
 &= -\frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, T)} \right] \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} - \left[ \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(P, T)} \right] \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \right\} = \\
 &= -\frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \right] \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} - \left[ \frac{\partial(V, T)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, T)} \right] \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \right\} = \\
 &= -\frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V, T)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, T)} \right] \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} - \left[ \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, T)} \right] \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \right\}. \quad (2.15)
 \end{aligned}$$

Заменяя якобианы в (2.15) на соответствующие термодинамические коэффициенты и производя элементарные сокращения, находим

$$\begin{aligned}
 \kappa_T &= \frac{C_P}{VTP^2\beta_V^2} - \frac{1}{PV^2\beta_V\alpha_P} \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, T)} = \\
 &= -\frac{m_P^{(T)}}{PT\beta_V K_T} + \frac{m_V^{(T)}}{VTP\beta_V} = \\
 &= \frac{TP\beta_S}{l_T^{(P)} K_T} - \frac{T^2}{Vl_T^{(P)} l_T^{(V)}} \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, T)} = \frac{TC_P}{V(l_T^{(P)})^2} + \frac{T\alpha_S}{l_T^{(P)}}. \quad (2.16)
 \end{aligned}$$

Заменяя якобианы в (2.16) на соответствующие выражения из прил. 2, в результате будем иметь

$$\begin{aligned}
 \kappa_T &= \frac{C_P}{VTP^2\beta_V^2} - \frac{l_T^{(V)}}{PVT\beta_V} - \frac{C_P}{PVT\beta_V\alpha_P K_T} = \\
 &= -\frac{m_P^{(T)}}{PT\beta_V K_T} + \frac{m_V^{(T)}}{VTP\beta_V} = \\
 &= \frac{TP\beta_S}{l_T^{(P)} K_T} - \frac{T\alpha_P}{l_T^{(P)}} - \frac{TC_P}{l_T^{(P)} l_T^{(V)} K_T} = \frac{TC_P}{V(l_T^{(P)})^2} + \frac{T\alpha_S}{l_T^{(P)}}. \quad (2.17)
 \end{aligned}$$

Преобразуем адиабатический коэффициент упругости и его обратную величину. Вначале используем тривиальные якобианы  $\partial(V, T)/\partial(V, T)$  и  $\partial(P, T)/\partial(P, T)$ . В этом случае для прямого коэффициента предварительные выражения будут иметь вид

$$\begin{aligned}
 K_S &= -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = -V \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} \cdot 1 = -V \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, T)} = -V \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, T)} = \\
 &= -V \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} = -V \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, S)} = \\
 &= -V \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} \left[ \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} - \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} \right] = \\
 &= -V \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, T)} \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} - \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \right]. \quad (2.18)
 \end{aligned}$$

Аналогичную процедуру проведем с обратной величиной:

$$\begin{aligned}
 \kappa_S &= \frac{1}{K_S} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = -\frac{1}{V} \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, S)} \cdot 1 = -\frac{1}{V} \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, T)} = \\
 &= -\frac{1}{V} \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, T)} = -\frac{1}{V} \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, S)} = -\frac{1}{V} \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, S)} = \\
 &= -\frac{1}{V} \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)} \left[ \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(S, P)} - \frac{\partial(V, P)}{\partial(S, P)} \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} \right] = \\
 &= -\frac{1}{V} \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, S)} \left[ \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} - \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} \right]. \tag{2.19}
 \end{aligned}$$

Если в выражениях (2.18), (2.19) подставить термодинамические коэффициенты и выполнить элементарные действия, то получим следующие равенства:

$$K_S = K_T + VP \frac{\beta_V l_T^{(P)}}{C_V} = \frac{K_S C_P}{C_V} + \frac{C_P}{m_V^{(T)} \alpha_S}, \tag{2.20}$$

$$\kappa_S = \frac{1}{K_S} = \frac{C_V}{K_S C_P} + \frac{1}{VP} \frac{C_V}{m_P^{(T)} \beta_S} = \frac{1}{K_T} + \frac{\alpha_P l_T^{(V)}}{C_P}. \tag{2.21}$$

Теперь применим методологию попарной группировки якобианов после внесения внешнего якобиана в скобки в выражениях (2.18), (2.19). Для прямой величины из выражения (2.18) получим

$$\begin{aligned}
 K_S &= -V \left\{ \left[ \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)} \right] \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} - \left[ \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \right] \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} \right\} = \\
 &= -V \left\{ \left[ \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \right] \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)} - \left[ \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} \right] \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \right\} = \\
 &= -V \left\{ \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} \right] \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} - \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} \right] \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \right\} = \\
 &= -V \left\{ \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} \right] \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} - \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \right] \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} \right\}. \tag{2.22}
 \end{aligned}$$

Меняя местами знаменатели якобианов в квадратных скобках, будем иметь

$$\begin{aligned}
 K_S &= -V \left\{ \left( \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, S)} \right) \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} - \left( \frac{\partial(V, T)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, S)} \right) \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} \right\} = \\
 &= -V \left\{ \left[ \frac{\partial(V, T)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(V, S)} \right] \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)} - \left[ \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, S)} \right] \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \right\} = \\
 &= -V \left\{ \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, T)} \right] \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} - \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)} \right] \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \right\} = \\
 &= -V \left\{ \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, T)} \right] \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} - \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, T)} \right] \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} \right\}. \tag{2.23}
 \end{aligned}$$

Заменяя якобианы на соответствующие термодинамические коэффициенты, находим

$$\begin{aligned} K_S &= -\frac{VC_V}{T} \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,S)} + \frac{Vl_T^{(P)}}{m_V^{(T)}} = K_T - \frac{P\beta_V}{\alpha_S} = \\ &= \frac{K_S C_P}{C_V} + \frac{K_S \alpha_P}{\alpha_S} = \frac{K_S^2}{K_T} + \frac{K_S l_T^{(V)}}{m_V^{(T)}}. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Выражая якобиан в (2.24) через термодинамические коэффициенты согласно прил. 2, получаем

$$\begin{aligned} K_S &= \frac{C_V}{\alpha_S m_V^{(T)}} + K_S + \frac{Vl_T^{(P)}}{m_V^{(T)}} = K_T - \frac{P\beta_V}{\alpha_S} = \\ &= \frac{K_S C_P}{C_V} + \frac{K_S \alpha_P}{\alpha_S} = \frac{K_S^2}{K_T} + \frac{K_S l_T^{(V)}}{m_V^{(T)}}. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Применяя изложенный метод к обратной величине, из формулы (2.19) находим

$$\begin{aligned} \kappa_S &= -\frac{1}{V} \left[ \frac{\partial(V,S)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(V,S)}{\partial(P,S)} \frac{\partial(T,P)}{\partial(S,P)} - \frac{\partial(V,S)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(V,P)}{\partial(S,P)} \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,S)} \right] = \\ &= -\frac{1}{V} \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,S)} \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)} \frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)} - \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,S)} \frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)} \frac{\partial(S,T)}{\partial(P,T)} \right] = \\ &= -\frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V,S)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(V,S)}{\partial(P,S)} \right] \frac{\partial(T,P)}{\partial(S,P)} - \left[ \frac{\partial(V,S)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(V,P)}{\partial(S,P)} \right] \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,S)} \right\} = \\ &= -\frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V,S)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(T,P)}{\partial(S,P)} \right] \frac{\partial(V,S)}{\partial(P,S)} - \left[ \frac{\partial(V,S)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,S)} \right] \frac{\partial(V,P)}{\partial(S,P)} \right\} = \\ &= -\frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,S)} \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)} \right] \frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)} - \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,S)} \frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)} \right] \frac{\partial(S,T)}{\partial(P,T)} \right\} = \\ &= -\frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,S)} \frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)} \right] \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)} - \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,S)} \frac{\partial(S,T)}{\partial(P,T)} \right] \frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)} \right\}. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Переставляя по аналогии с предыдущими случаями в выражениях (2.26) знаменатели якобианов в квадратных скобках, будем иметь

$$\begin{aligned} \kappa_S &= -\frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V,S)}{\partial(P,S)} \frac{\partial(V,S)}{\partial(V,T)} \right] \frac{\partial(T,P)}{\partial(S,P)} - \left[ \frac{\partial(V,S)}{\partial(S,P)} \frac{\partial(V,P)}{\partial(V,T)} \right] \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,S)} \right\} = \\ &= -\frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(V,S)}{\partial(S,P)} \frac{\partial(T,P)}{\partial(V,T)} \right] \frac{\partial(V,S)}{\partial(P,S)} - \left[ \frac{\partial(V,S)}{\partial(P,S)} \frac{\partial(T,S)}{\partial(V,T)} \right] \frac{\partial(V,P)}{\partial(S,P)} \right\} = \\ &= -\frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,T)} \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,S)} \right] \frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)} - \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(T,P)} \frac{\partial(V,P)}{\partial(P,S)} \right] \frac{\partial(S,T)}{\partial(P,T)} \right\} = \\ &= -\frac{1}{V} \left\{ \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(T,P)} \frac{\partial(S,P)}{\partial(P,S)} \right] \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)} - \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,T)} \frac{\partial(S,T)}{\partial(P,S)} \right] \frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)} \right\}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Если теперь в равенствах (2.27) вместо якобианов подставить соответствующие термодинамические коэффициенты, то придем к следующей формуле:

$$\begin{aligned} \kappa_S &= \frac{C_V}{K_S C_P} + \frac{\beta_V}{K_S \beta_S} = -\frac{K_T}{K_S^2} + \frac{l_T^{(P)}}{K_S m_P^{(T)}} = \\ &= -\frac{C_P}{VT} \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, S)} + \frac{l_T^{(V)}}{V m_P^{(T)}} = \frac{1}{K_T} - \frac{\alpha_P}{P \beta_S}. \end{aligned} \quad (2.28)$$

После подстановки в (2.28) вместо якобиана его выражения через термодинамические коэффициенты согласно прил. 2 будем иметь

$$\begin{aligned} \kappa_S &= \frac{C_V}{K_S C_P} + \frac{\beta_V}{K_S \beta_S} = -\frac{K_T}{K_S^2} + \frac{l_T^{(P)}}{K_S m_P^{(T)}} = \\ &= \frac{C_P}{VP \beta_S m_P^{(T)}} + \frac{1}{K_S} + \frac{l_T^{(V)}}{V m_P^{(T)}} = \frac{1}{K_T} - \frac{\alpha_P}{P \beta_S}. \end{aligned} \quad (2.29)$$

### 3. Расчет термических коэффициентов изменения давления

Рассмотрим соотношения, получающиеся в результате преобразования термического давления при постоянном объеме с использованием единичных якобианов вида  $\partial(P, S) / \partial(P, S) = \partial(S, T) / \partial(S, T) = 1$ :

$$\begin{aligned} \beta_V &= \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{P} \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \cdot 1 = \frac{1}{P} \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, S)} = \frac{1}{P} \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(S, T)} = \\ &= \frac{1}{P} \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, V)} = \frac{1}{P} \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(T, V)} = \\ &= \frac{1}{P} \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, S)} \left[ \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} - \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \right] = \\ &= \frac{1}{P} \left[ \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} - \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} \right] \frac{\partial(S, T)}{\partial(T, V)}. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Как и в предыдущих случаях, в выражениях (3.1) в скобках произведем перестановку знаменателей в парах якобианов:

$$\begin{aligned} \beta_V &= \frac{1}{P} \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, S)} \left[ \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(T, V)} - \frac{\partial(P, T)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(V, T)} \right] = \\ &= \frac{1}{P} \left[ \frac{\partial(P, T)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(S, T)} - \frac{\partial(P, S)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(S, T)}{\partial(T, V)}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Если теперь в соотношениях (3.2) вместо якобианов подставить соответствующие термодинамические коэффициенты (см. прил. 1) и выполнить элементарные алгебраические преобразования, то в результате получим равенства

$$\beta_V = \frac{l_T^{(P)}\beta_V}{m_P^{(T)}} + \frac{K_T C_V}{P V m_P^{(T)}} = -\frac{l_T^{(P)}V\alpha_S}{P l_T^{(V)}} + \frac{l_T^{(P)}\beta_S}{l_T^{(P)}}. \quad (3.3)$$

На следующем этапе преобразований на основе соотношений (3.2) применим ранее продемонстрированную методологию группировки якобианов после внесения соответствующих детерминантов в квадратные скобки:

$$\begin{aligned} \beta_V &= \frac{1}{P} \frac{\partial(P,V)}{\partial(P,S)} \left[ \frac{\partial(P,V)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(S,T)}{\partial(T,V)} - \frac{\partial(P,T)}{\partial(T,V)} \frac{\partial(S,V)}{\partial(V,T)} \right] = \\ &= \frac{1}{P} \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(T,S)} \frac{\partial(V,S)}{\partial(S,T)} - \frac{\partial(P,S)}{\partial(S,T)} \frac{\partial(V,T)}{\partial(T,S)} \right] \frac{\partial(S,T)}{\partial(T,V)} = \\ &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(P,V)}{\partial(P,S)} \frac{\partial(P,V)}{\partial(V,T)} \right] \frac{\partial(S,T)}{\partial(T,V)} - \left[ \frac{\partial(P,V)}{\partial(P,S)} \frac{\partial(P,T)}{\partial(T,V)} \right] \frac{\partial(S,V)}{\partial(V,T)} \right\} = \\ &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(P,V)}{\partial(P,S)} \frac{\partial(S,T)}{\partial(T,V)} \right] \frac{\partial(P,V)}{\partial(V,T)} - \left[ \frac{\partial(P,V)}{\partial(P,S)} \frac{\partial(S,V)}{\partial(V,T)} \right] \frac{\partial(P,T)}{\partial(T,V)} \right\} = \\ &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(T,S)} \frac{\partial(S,T)}{\partial(T,V)} \right] \frac{\partial(V,S)}{\partial(S,T)} - \left[ \frac{\partial(P,S)}{\partial(S,T)} \frac{\partial(S,T)}{\partial(T,V)} \right] \frac{\partial(V,T)}{\partial(T,S)} \right\} = \\ &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(T,S)} \frac{\partial(V,S)}{\partial(S,T)} \right] \frac{\partial(S,T)}{\partial(T,V)} - \left[ \frac{\partial(P,S)}{\partial(S,T)} \frac{\partial(V,T)}{\partial(T,S)} \right] \frac{\partial(S,T)}{\partial(T,V)} \right\}. \end{aligned}$$

Далее в этих равенствах в квадратных скобках выполним перестановку знаменателей якобианов и в получившихся уравнениях заменим детерминанты на термодинамические коэффициенты

$$\begin{aligned} \beta_V &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(P,V)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(P,V)}{\partial(P,S)} \right] \frac{\partial(S,T)}{\partial(T,V)} - \left[ \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)} \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,S)} \right] \frac{\partial(S,V)}{\partial(V,T)} \right\} = \\ &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)} \frac{\partial(S,T)}{\partial(P,S)} \right] \frac{\partial(P,V)}{\partial(V,T)} - \left[ \frac{\partial(P,V)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(S,V)}{\partial(P,S)} \right] \frac{\partial(P,T)}{\partial(T,V)} \right\} = \\ &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(T,V)} \frac{\partial(S,T)}{\partial(T,S)} \right] \frac{\partial(V,S)}{\partial(S,T)} - \left[ \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,V)} \frac{\partial(S,T)}{\partial(S,T)} \right] \frac{\partial(V,T)}{\partial(T,S)} \right\} = \\ &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(P,T)}{\partial(S,T)} \frac{\partial(V,S)}{\partial(T,S)} \right] \frac{\partial(S,T)}{\partial(T,V)} - \left[ \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,S)} \frac{\partial(V,T)}{\partial(S,T)} \right] \frac{\partial(S,T)}{\partial(T,V)} \right\} = \\ &= \frac{\beta_V l_T^{(P)}}{m_P^{(T)}} + \frac{\beta_V C_V}{C_P} = \frac{\beta_V^2}{\beta_S} - \frac{\beta_V K_T}{K_S} = \\ &= \frac{K_T \alpha_S}{P} + \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,V)} \frac{T}{P l_T^{(P)}} = -\frac{V \alpha_S l_T^{(P)}}{P l_T^{(V)}} + \beta_S. \quad (3.4) \end{aligned}$$

В результате преобразований в одном из равенств из совокупности соотношений (3.4) присутствует якобиан  $\partial(P,S)/\partial(T,V)$ . В соответствии с прил. 2 он может быть выражен через термодинамические коэффициенты, и тогда (3.4) представим в виде

$$\begin{aligned}\beta_V &= \frac{\beta_V l_T^{(P)}}{m_P^{(T)}} + \frac{\beta_V C_V}{C_P} = \frac{\beta_V^2}{\beta_S} - \frac{\beta_V K_T}{K_S} = \\ &= \frac{K_T \alpha_S}{P} + \beta_V + \frac{K_T C_V}{V P l_T^{(P)}} = -\frac{V \alpha_S l_T^{(P)}}{P l_T^{(V)}} + \beta_S.\end{aligned}\quad (3.5)$$

Дальнейшие преобразования свяжем с единичными якобианами, входящими в калибровочные соотношения. Умножая исходное определение рассматриваемого термодинамического коэффициента на соответствующие единицы, представленные в развернутой форме, приходим к предварительным равенствам

$$\begin{aligned}\beta_V &= \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{P} \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \cdot 1 = \frac{1}{P} \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = \frac{1}{P} \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = \\ &= \frac{1}{P} \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \left[ \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} - \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \right] = \\ &= \frac{1}{P} \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} - \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \right].\end{aligned}$$

Далее, группируя, как и выше, якобианы, получаем следующие уравнения:

$$\begin{aligned}\beta_V &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} \right] \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} - \left[ \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \right] \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \right\} = \\ &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} \right] \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} - \left[ \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \right] \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \right\} = \\ &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} - \left[ \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \right] \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \right\} = \\ &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} \right] \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} - \left[ \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \right\}.\end{aligned}\quad (3.6)$$

В выражениях (3.6) переставим знаменатели якобианов в квадратных скобках. Таким образом, будем иметь

$$\begin{aligned}\beta_V &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, V)} \right] \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} - \left[ \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)} \right] \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \right\} = \\ &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, V)} \right] \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} - \left[ \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \right] \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \right\} = \\ &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, V)} \right] \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} - \left[ \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(T, V)} \right] \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \right\} = \\ &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(T, V)} \right] \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} - \left[ \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, V)} \right] \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \right\}.\end{aligned}\quad (3.7)$$

Если в (3.7) вместо якобианов подставить термодинамические коэффициенты в соответствии с прил. 1 и выполнить некоторые сокращения, то придем к таким результатам:

$$\begin{aligned}\beta_V &= \frac{m_P^{(T)}}{PT} - \frac{K_T m_V^{(T)}}{PVT} = -\frac{\partial(S, P)}{\partial(T, V)} \frac{1}{P^2 \beta_S} - \frac{C_V}{PTV \alpha_P} = \\ &= \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, V)} \frac{T}{Pl_T^{(P)}} + \frac{K_T \alpha_S}{P} = \beta_S - \frac{C_V}{Pl_T^{(V)}}.\end{aligned}\quad (3.8)$$

После подстановки якобианов в соответствии с прил. 2 получим

$$\begin{aligned}\beta_V &= \frac{m_P^{(T)}}{PT} - \frac{K_T m_V^{(T)}}{PVT} = \frac{\beta_V l_T^{(P)}}{TP \beta_S} + \frac{K_T C_V}{VTP^2 \beta_S} - \frac{C_V}{PTV \alpha_P} = \\ &= \beta_V + \frac{K_T C_V}{VPl_T^{(P)}} + \frac{K_T \alpha_S}{P} = \beta_S - \frac{C_V}{Pl_T^{(V)}}.\end{aligned}\quad (3.9)$$

Преобразуем величину, обратную коэффициенту  $\beta_V$ , используя, как и в (3.1), единичные якобианы  $\partial(P, S)/\partial(P, S) = \partial(S, T)/\partial(S, T) = 1$ . В этом случае будем исходить из затравочных соотношений

$$\begin{aligned}\frac{1}{\beta_V} &= P \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = P \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} \cdot 1 = P \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, S)} = P \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(S, T)} = \\ &= P \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, V)} = P \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, V)} = \\ &= P \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, V)} \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(S, P)} - \frac{\partial(T, P)}{\partial(S, P)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, S)} \right] = \\ &= P \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, T)} \left[ \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} - \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} \right].\end{aligned}\quad (3.10)$$

В скобках в выражении (3.10) выполним перестановку знаменателей в произведениях якобианов и будем иметь

$$\begin{aligned}\frac{1}{\beta_V} &= P \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, V)} \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(S, P)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(P, S)} - \frac{\partial(T, P)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(S, P)} \right] = \\ &= P \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, T)} \left[ \frac{\partial(S, V)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(P, V)} - \frac{\partial(S, P)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(V, P)} \right].\end{aligned}\quad (3.11)$$

Далее, заменяя в последних равенствах детерминанты на термодинамические коэффициенты и выполняя некоторые алгебраические преобразования, придем к такому результату:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\beta_V} &= P \frac{m_P^{(T)}}{T} \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(S, P)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(P, S)} - \frac{\partial(T, P)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(S, P)} \right] = \\
 &= -P \frac{T}{l_T^{(P)}} \left[ \frac{\partial(S, V)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(P, V)} - \frac{\partial(S, P)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(V, P)} \right] = \\
 &= \frac{1}{\beta_S} + PV \frac{m_P^{(T)}}{C_P K_S}. \tag{3.12}
 \end{aligned}$$

Исходя из (3.11), используем применявшуюся ранее в настоящей работе методику «симметричной» группировки якобианов в квадратных скобках. В результате получаем соотношения

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\beta_V} &= P \left\{ \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(T, S)}{\partial(S, P)} \right] \frac{\partial(V, P)}{\partial(P, S)} - \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(P, S)} \right] \frac{\partial(V, S)}{\partial(S, P)} \right\} = \\
 &= P \left\{ \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(P, S)} \right] \frac{\partial(T, S)}{\partial(S, P)} - \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(S, P)} \right] \frac{\partial(T, P)}{\partial(P, S)} \right\} = \\
 &= P \left\{ \left[ \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(V, P)} \right] \frac{\partial(T, P)}{\partial(P, V)} - \left[ \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(P, V)} \right] \frac{\partial(T, V)}{\partial(V, P)} \right\} = \\
 &= P \left\{ \left[ \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(P, V)} \right] \frac{\partial(S, V)}{\partial(V, P)} - \left[ \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(V, P)} \right] \frac{\partial(S, P)}{\partial(P, V)} \right\}. \tag{3.13}
 \end{aligned}$$

Переставляя в (3.13) знаменатели якобианов в квадратных скобках, будем иметь

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\beta_V} &= P \left\{ \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(S, P)} \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} \right] \frac{\partial(V, P)}{\partial(P, S)} - \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(P, V)} \right] \frac{\partial(V, S)}{\partial(S, P)} \right\} = \\
 &= P \left\{ \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(P, V)} \right] \frac{\partial(T, S)}{\partial(S, P)} - \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(S, P)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, V)} \right] \frac{\partial(T, P)}{\partial(P, S)} \right\} = \\
 &= P \left\{ \left[ \frac{\partial(T, V)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(S, T)} \right] \frac{\partial(T, P)}{\partial(P, V)} - \left[ \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(S, T)} \right] \frac{\partial(T, V)}{\partial(V, P)} \right\} = \\
 &= P \left\{ \left[ \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(S, T)} \right] \frac{\partial(S, V)}{\partial(V, P)} - \left[ \frac{\partial(T, V)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, T)} \right] \frac{\partial(S, P)}{\partial(P, V)} \right\}. \tag{3.14}
 \end{aligned}$$

В последующем вместо якобианов в (3.14) используем соответствующие термодинамические коэффициенты и, выполнив необходимые математические действия, придем к таким связям:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\beta_V} &= \frac{PT}{m_P^{(T)}} - \frac{P}{\alpha_P K_S} = \frac{1}{\beta_S} + \frac{Pm_V^{(T)}}{C_P} = \\
 &= \frac{\alpha_S}{\beta_V \alpha_P} + \frac{\beta_S}{\beta_V^2} = \frac{m_V^{(T)}}{\beta_V l_T^{(V)}} + \frac{m_P^{(T)}}{\beta_V l_T^{(P)}}. \tag{3.15}
 \end{aligned}$$

По аналогии с преобразованиями для коэффициента  $\beta_V$  дальнейшие трансформации величины  $1/\beta_V$  будем производить с использованием единичных якобианов, входящих в калибровочные соотношения. На начальной стадии имеем

$$\begin{aligned} \frac{1}{\beta_V} &= P \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = P \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} \cdot 1 = P \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} = P \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,S)} = \\ &= P \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} \left[ \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} \frac{\partial(S,P)}{\partial(V,P)} - \frac{\partial(T,P)}{\partial(V,P)} \frac{\partial(S,V)}{\partial(P,V)} \right] = \\ &= P \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} \left[ \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,S)} \frac{\partial(V,T)}{\partial(S,T)} - \frac{\partial(P,T)}{\partial(S,T)} \frac{\partial(V,S)}{\partial(T,S)} \right]. \end{aligned}$$

Теперь, как и в предыдущих случаях, перемножим якобианы и сгруппируем некоторые из них попарно. В результате получим следующие выражения:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\beta_V} &= P \left\{ \left[ \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} \right] \frac{\partial(S,P)}{\partial(V,P)} - \left[ \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} \frac{\partial(T,P)}{\partial(V,P)} \right] \frac{\partial(S,V)}{\partial(P,V)} \right\} = \\ &= P \left\{ \left[ \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} \frac{\partial(S,P)}{\partial(V,P)} \right] \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} - \left[ \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} \frac{\partial(S,V)}{\partial(P,V)} \right] \frac{\partial(T,P)}{\partial(V,P)} \right\} = \\ &= P \left\{ \left[ \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,S)} \right] \frac{\partial(V,T)}{\partial(S,T)} - \left[ \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} \frac{\partial(P,T)}{\partial(S,T)} \right] \frac{\partial(V,S)}{\partial(T,S)} \right\} = \\ &= P \left\{ \left[ \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} \frac{\partial(V,T)}{\partial(S,T)} \right] \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,S)} - \left[ \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} \frac{\partial(V,S)}{\partial(S,T)} \right] \frac{\partial(P,T)}{\partial(S,T)} \right\}. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Дальнейшие преобразования равенств (3.16) связаны с перестановкой знаменателей якобианов, заключенных в квадратные скобки. После элементарных преобразований находим

$$\begin{aligned} \frac{1}{\beta_V} &= P \left\{ \left[ \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} \right] \frac{\partial(S,P)}{\partial(V,P)} - \left[ \frac{\partial(T,V)}{\partial(V,P)} \frac{\partial(T,P)}{\partial(P,V)} \right] \frac{\partial(S,V)}{\partial(P,V)} \right\} = \\ &= P \left\{ \left[ \frac{\partial(T,V)}{\partial(V,P)} \frac{\partial(S,P)}{\partial(P,V)} \right] \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} - \left[ \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} \frac{\partial(S,V)}{\partial(P,V)} \right] \frac{\partial(T,P)}{\partial(V,P)} \right\} = \\ &= P \left\{ \left[ \frac{\partial(T,V)}{\partial(T,S)} \frac{\partial(P,S)}{\partial(P,V)} \right] \frac{\partial(V,T)}{\partial(S,T)} - \left[ \frac{\partial(T,V)}{\partial(S,T)} \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,V)} \right] \frac{\partial(V,S)}{\partial(T,S)} \right\} = \\ &= P \left\{ \left[ \frac{\partial(T,V)}{\partial(S,T)} \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,V)} \right] \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,S)} - \left[ \frac{\partial(T,V)}{\partial(T,S)} \frac{\partial(V,S)}{\partial(P,V)} \right] \frac{\partial(P,T)}{\partial(S,T)} \right\}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Заменяя получившиеся детерминанты на термодинамические коэффициенты, приходим к следующему выводу:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\beta_V} &= \frac{m_P^{(T)}}{TP\beta_V^2} - \frac{m_V^{(T)}}{TV\beta_V\alpha_P} = \\ &= \frac{PTm_P^{(T)}}{(l_T^{(P)})^2} + \frac{PT\alpha_S}{\alpha_P l_T^{(P)}} = \frac{PT\beta_S}{\beta_V l_T^{(P)}} + \frac{PTm_V^{(T)}}{l_T^{(P)} l_T^{(V)}}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

При определении соотношений, связанных с адиабатическим коэффициентом  $\beta_S$  и его обратной величиной  $1/\beta_S$ , будем опираться на схему, использованную для аналогичной изохорической величины в (3.1)–(3.18). В этом контексте на начальном этапе применяем единичные якобианы типа  $\partial(T, V) / \partial(T, V) = \partial(P, V) / \partial(P, V) = 1$ :

$$\begin{aligned} \beta_S &= \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_S = \frac{1}{P} \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} \cdot 1 = \frac{1}{P} \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, V)} = \frac{1}{P} \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, V)} = \\ &= \frac{1}{P} \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, S)} = \frac{1}{P} \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = \\ &= \frac{1}{P} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, S)} \left[ \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} - \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \right] = \\ &= \frac{1}{P} \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, V)} \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} - \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \right]. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Здесь некоторые якобианы записаны в развернутой форме. Произведем теперь в таких формах перестановку знаменателей в парах якобианов-сомножителей:

$$\begin{aligned} \beta_S &= \frac{1}{P} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, S)} \left[ \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(T, V)} - \frac{\partial(P, T)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(V, T)} \right] = \\ &= \frac{1}{P} \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, V)} \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(T, S)} - \frac{\partial(P, T)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(S, T)} \right]. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Если в (3.20) вместо якобианов подставить термодинамические коэффициенты (см. прил. 1) и выполнить некоторые преобразования, то в результате получим

$$\beta_S = \beta_V + \frac{K_T C_V}{PV l_T^{(P)}} = \frac{\beta_S m_P^{(T)}}{l_T^{(P)}} - \frac{Vm_P^{(T)} \alpha_S}{Pl_T^{(V)}}. \quad (3.21)$$

Теперь, как и ранее, внесем в равенствах (3.20) соответствующие детерминанты в квадратные скобки и применим уже использованную группировку якобианов. Таким образом, будем иметь

$$\begin{aligned}
 \beta_S &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(T,V)}{\partial(T,S)} \frac{\partial(P,V)}{\partial(V,T)} \right] \frac{\partial(S,T)}{\partial(T,V)} - \left[ \frac{\partial(T,V)}{\partial(T,S)} \frac{\partial(P,T)}{\partial(T,V)} \right] \frac{\partial(S,V)}{\partial(V,T)} \right\} = \\
 &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(T,V)}{\partial(T,S)} \frac{\partial(S,T)}{\partial(T,V)} \right] \frac{\partial(P,V)}{\partial(V,T)} - \left[ \frac{\partial(T,V)}{\partial(T,S)} \frac{\partial(S,V)}{\partial(V,T)} \right] \frac{\partial(P,T)}{\partial(T,V)} \right\} = \\
 &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(P,S)}{\partial(P,V)} \frac{\partial(P,S)}{\partial(S,T)} \right] \frac{\partial(V,T)}{\partial(T,S)} - \left[ \frac{\partial(P,S)}{\partial(P,V)} \frac{\partial(P,T)}{\partial(T,S)} \right] \frac{\partial(V,S)}{\partial(S,T)} \right\} = \\
 &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(P,S)}{\partial(P,V)} \frac{\partial(V,T)}{\partial(T,S)} \right] \frac{\partial(P,S)}{\partial(S,T)} - \left[ \frac{\partial(P,S)}{\partial(P,V)} \frac{\partial(V,S)}{\partial(S,T)} \right] \frac{\partial(P,T)}{\partial(T,S)} \right\}. \quad (3.22)
 \end{aligned}$$

Переставив в (3.22) знаменатели якобианов в квадратных скобках, получим

$$\begin{aligned}
 \beta_S &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(T,V)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,S)} \right] \frac{\partial(S,T)}{\partial(T,V)} - \left[ \frac{\partial(T,V)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(P,T)}{\partial(T,S)} \right] \frac{\partial(S,V)}{\partial(V,T)} \right\} = \\
 &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(T,V)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(S,T)}{\partial(T,S)} \right] \frac{\partial(P,V)}{\partial(V,T)} - \left[ \frac{\partial(T,V)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,S)} \right] \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)} \right\} = \\
 &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(P,S)}{\partial(S,T)} \frac{\partial(P,S)}{\partial(P,V)} \right] \frac{\partial(V,T)}{\partial(T,S)} - \left[ \frac{\partial(P,S)}{\partial(S,T)} \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,V)} \right] \frac{\partial(V,S)}{\partial(S,T)} \right\} = \\
 &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,S)} \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,V)} \right] \frac{\partial(P,S)}{\partial(S,T)} - \left[ \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,S)} \frac{\partial(V,S)}{\partial(P,V)} \right] \frac{\partial(P,T)}{\partial(T,S)} \right\}. \quad (3.23)
 \end{aligned}$$

Перейдем теперь, как и ранее, от якобианов к термодинамическим коэффициентам. При этом для упрощения получаемых выражений примем  $\partial(P,V)/\partial(T,S) = 1$ , не расписывая указанный якобиан так, как это было сделано выше. Таким образом, придем к следующим выводам:

$$\begin{aligned}
 \beta_S &= \frac{l_T^{(P)}}{PT} - \frac{C_V}{Pl_T^{(V)}} = \beta_V - \frac{\alpha_S K_T}{P} = \\
 &= \frac{\beta_S m_P^{(T)}}{l_T^{(P)}} + \frac{\beta_S \alpha_S}{\alpha_P} = \frac{\beta_S^2}{\beta_V} + \frac{\beta_S m_V^{(T)}}{l_T^{(V)}}. \quad (3.24)
 \end{aligned}$$

Теперь будем использовать в преобразованиях нетривиальные единичные якобианы, а именно калибровочные соотношения. Следуя отработанной схеме, запишем исходные выражения в виде

$$\begin{aligned}
 \beta_S &= \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_S = \frac{1}{P} \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,S)} \cdot 1 = \frac{1}{P} \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,S)} \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} = \frac{1}{P} \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,S)} \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,S)} = \\
 &= \frac{1}{P} \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,S)} \left[ \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} \frac{\partial(S,P)}{\partial(V,P)} - \frac{\partial(T,P)}{\partial(V,P)} \frac{\partial(S,V)}{\partial(P,V)} \right] = \\
 &= \frac{1}{P} \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,S)} \left[ \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,S)} \frac{\partial(V,T)}{\partial(S,T)} - \frac{\partial(P,T)}{\partial(S,T)} \frac{\partial(V,S)}{\partial(T,S)} \right]. \quad (3.25)
 \end{aligned}$$

Далее внесем в (3.25) якобианы в скобки и применим два апробированных в работе варианта попарной группировки детерминантов. Таким образом, будем иметь

$$\begin{aligned}
 \beta_S &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} \right] \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} - \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \right] \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \right\} = \\
 &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} \right] \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} - \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \right] \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \right\} = \\
 &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} - \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \right] \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \right\} = \\
 &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} \right] \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} - \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \right\}. \quad (3.26)
 \end{aligned}$$

Последующие преобразования связаны с реконструкцией парных произведений якобианов в квадратных скобках в (3.26). Путем перестановки знаменателей детерминантов и замены якобианов на термодинамические коэффициенты приходим к предварительному и окончательному результатам:

$$\begin{aligned}
 \beta_S &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} - \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \right\} = \\
 &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} - \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \right\} = \\
 &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} - \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \right\} = \\
 &= \frac{1}{P} \left\{ \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} - \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \right\}, \quad (3.27)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \beta_S &= \frac{(m_P^{(T)})^2}{PTl_T^{(P)}} + \frac{m_P^{(T)} m_V^{(T)}}{PTl_T^{(V)}} = \\
 &= \frac{m_P^{(T)} \beta_S}{PT\beta_V} + \frac{m_P^{(T)} \alpha_S}{PT\alpha_P} = \frac{TP\beta_S^2}{l_T^{(P)}} - \frac{VT\beta_S \alpha_S}{l_T^{(V)}}. \quad (3.28)
 \end{aligned}$$

Все вычисления, проделанные в отношении прямого термодинамического коэффициента  $\beta_S$  в формулах (3.19)–(3.28), возможно осуществить и при трансформациях его обратной величины  $1/\beta_S$ . На начальном этапе используем единичные якобианы

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\beta_S} &= P \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = P \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} \cdot 1 = P \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, V)} = P \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, V)} = \\
 &= P \frac{\partial(T, S)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, S)} = P \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, S)} = \\
 &= P \frac{\partial(T, S)}{\partial(T, V)} \left[ \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} - \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} \right] = \\
 &= P \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} - \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \right]. \tag{3.29}
 \end{aligned}$$

Теперь преобразуем выражение (3.29) путем замены якобианов на термодинамические коэффициенты и проведения некоторых вычислений. Вследствие этого будем иметь

$$\frac{1}{\beta_S} = \frac{1}{\beta_V} + \frac{P V l_T^{(P)}}{K_T C_V} = \frac{l_T^{(P)}}{T \beta_S} - \frac{P l_T^{(V)}}{T V \alpha_S}. \tag{3.30}$$

Далее преобразования будут связаны с использованием нетривиальных единичных якобианов. В этом контексте запишем основополагающие выражения для  $1/\beta_S$  в виде

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\beta_S} &= P \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = P \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} \cdot 1 = P \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = P \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = \\
 &= P \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} \left[ \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} - \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \right] = \\
 &= P \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} \left[ \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} - \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \right]. \tag{3.31}
 \end{aligned}$$

Теперь вносим якобианы в (3.31) в скобки и применяем два уже использованных выше способа попарной группировки детерминантов. В результате будем иметь

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\beta_S} &= P \left\{ \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} \right] \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} - \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \right] \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \right\} = \\
 &= P \left\{ \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} \right] \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} - \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \right] \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} \right\} = \\
 &= P \left\{ \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} - \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \right] \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \right\} = \\
 &= P \left\{ \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} \right] \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} - \left[ \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \right] \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} \right\}. \tag{3.32}
 \end{aligned}$$

В предварительных соотношениях (3.32) переставим знаменатели якобианов в квадратных скобках и везде произведем замену детерминантов на термодинамические коэффициенты. В результате некоторых элементарных сокращений придем к следующему выводу:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\beta_S} &= P \left\{ \left[ \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,S)} \right] \frac{\partial(S,P)}{\partial(V,P)} - \left[ \frac{\partial(T,S)}{\partial(V,P)} \frac{\partial(T,P)}{\partial(P,S)} \right] \frac{\partial(S,V)}{\partial(P,V)} \right\} = \\
 &= P \left\{ \left[ \frac{\partial(T,S)}{\partial(V,P)} \frac{\partial(S,P)}{\partial(P,S)} \right] \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} - \left[ \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} \frac{\partial(S,V)}{\partial(P,S)} \right] \frac{\partial(T,P)}{\partial(V,P)} \right\} = \\
 &= P \left\{ \left[ \frac{\partial(T,S)}{\partial(T,S)} \frac{\partial(P,S)}{\partial(P,S)} \right] \frac{\partial(V,T)}{\partial(S,T)} - \left[ \frac{\partial(T,S)}{\partial(S,T)} \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,S)} \right] \frac{\partial(V,S)}{\partial(T,S)} \right\} = \\
 &= P \left\{ \left[ \frac{\partial(T,S)}{\partial(S,T)} \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,S)} \right] \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,S)} - \left[ \frac{\partial(T,S)}{\partial(T,S)} \frac{\partial(V,S)}{\partial(P,S)} \right] \frac{\partial(P,T)}{\partial(S,T)} \right\}, \quad (3.33)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\beta_S} &= \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,S)} \frac{Pm_P^{(T)}}{T} - \frac{Pm_V^{(T)}}{C_P} = \frac{1}{\beta_V} - \frac{P}{K_S \alpha_P} = \\
 &= \frac{PT}{l_T^{(P)}} + \frac{PTV \alpha_S}{C_P} = \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,S)} P^2 \beta_S + \frac{PVT}{K_S l_T^{(V)}}. \quad (3.34)
 \end{aligned}$$

Якобиан, содержащийся в (3.34), можно раскрыть согласно формуле (П2.4). Таким образом, итоговые связи будут иметь вид

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\beta_S} &= \frac{1}{\beta_S} + \frac{PVm_P^{(T)}}{C_P K_S} - \frac{Pm_V^{(T)}}{C_P} = \frac{1}{\beta_V} - \frac{P}{K_S \alpha_P} = \\
 &= \frac{PT}{l_T^{(P)}} + \frac{PTV \alpha_S}{C_P} = \frac{TP}{m_P^{(T)}} + \frac{TV P^2 \beta_S}{C_P K_S} + \frac{PVT}{K_S l_T^{(V)}}. \quad (3.35)
 \end{aligned}$$

**Замечания.** Отметим, что число связей между термодинамическими величинами можно увеличить, если, с одной стороны, опираться на равенство выражений для одной и той же величины, полученных различными способами. С другой стороны, можно использовать тот факт, что произведение выражений для прямой и обратной величин должно равняться единице.

В определенном смысле некоторые полученные равенства можно применять для проверки соотношений, найденных в предыдущих работах, и наоборот.

Подчеркнем, что выводы данной работы могут быть использованы при описании фазовых переходов и детерминанта термодинамической устойчивости системы [1,2,7–12].

Отметим, что вычисление обратных величин, исходя непосредственно из определений прямых переменных, – примитивная алгебраическая задача. Однако это верно только в случае использования якобианов в сжатой форме. В случаях же, когда применяется развернутая форма якобианов, вычисления обратных величин приобретают более сложный характер.

## Выводы

Найден наиболее общий набор составных соотношений между всеми термодинамическими коэффициентами, где отправной точкой взяты величины, характеризующие изменение объема и давления. В очередной раз продемонстрирована эффективность метода якобианов, в том числе применения калибровочных соотношений. Показано, насколько расширяется спектр термодинамических связей при использовании вычислений якобианов в развернутой форме.

Большая часть приведенных в работе соотношений, связывающих термодинамические коэффициенты, получена впервые.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### Приложение 1. Определения термодинамических коэффициентов

Основываясь на данных работы [13], выпишем все используемые в статье термодинамические коэффициенты.

#### *Дилатометрические коэффициенты*

Параметры такого рода связаны с изменениями механических величин  $(V, P)$ . Объемное расширение конденсированной среды описывается изобарическим и адиабатическим термодинамическими коэффициентами

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)}, \quad (\text{П1.1})$$

$$\alpha_S = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = \frac{1}{V} \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)}. \quad (\text{П1.2})$$

Изменение давления при адиабатических и изохорических процессах характеризуется термическими величинами

$$\beta_V = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{P} \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)}, \quad (\text{П1.3})$$

$$\beta_S = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_S = \frac{1}{P} \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)}. \quad (\text{П1.4})$$

Упругие свойства среды описываются при помощи адиабатических и изотермических коэффициентов. В таком случае используются величины, характеризующие как упругость, так и обратную ей сжимаемость:

$$K_T = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -V \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)} = \frac{1}{\kappa_T}, \quad (\text{П1.5})$$

$$K_S = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = -V \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} = \frac{1}{\kappa_S}. \quad (\text{П1.6})$$

*Калориметрические коэффициенты*

Описывая тепловые свойства среды, обычно исходят из равенства вида

$$\begin{aligned} \delta Q(x, y) &= \left( \frac{\partial Q}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial Q}{\partial y} \right)_x dy = \frac{\partial(Q, y)}{\partial(x, y)} dx + \frac{\partial(Q, x)}{\partial(y, x)} dy = \\ &= T \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_y dx + T \left( \frac{\partial S}{\partial y} \right)_x dy = T \frac{\partial(S, y)}{\partial(x, y)} dx + T \frac{\partial(S, x)}{\partial(y, x)} dy = \\ &= A(x, y) dx + B(x, y) dy. \end{aligned} \quad (\text{П1.7})$$

Коэффициенты при дифференциалах в (П1.7) являются калориметрическими.

Переменные  $x, y$  пробегают значения  $(T, P, V)$  (последние величины связаны уравнением состояния  $f(T, P, V) = 0$ ). С геометрической точки зрения в каждом конкретном случае это означает исследование термодинамических событий на поверхности типа  $z = z(x, y)$  [5–13]. В таком контексте стоит ввести дополнительный верхний индекс в обозначениях термодинамических коэффициентов, что в литературе делается далеко не всегда. Определяя коэффициенты согласно процедуре, приведенной выше, выпишем их. На поверхности  $z(T, V) = P = \text{const}$  имеем следующие коэффициенты:

– теплоемкость при постоянном объеме (изохорическая):

$$\left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial(Q, V)}{\partial(T, V)} = C_V^{(P)}(T, V) = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)}, \quad (\text{П1.8})$$

– величину, характеризующую теплоту расширения при постоянной температуре:

$$\left( \frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial(Q, T)}{\partial(V, T)} = l_T^{(P)}(T, V) = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = T \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)}. \quad (\text{П1.9})$$

Выбирая поверхность  $z(T, P) = V = \text{const}$ , будем иметь такие параметры:

– теплоемкость при постоянном давлении (изобарическая):

$$\left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial(Q, P)}{\partial(T, P)} = C_P^{(V)}(T, P) = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)}, \quad (\text{П1.10})$$

– параметр, характеризующий теплоту изотермического сдвливания:

$$\left( \frac{\partial Q}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial(Q, T)}{\partial(P, T)} = l_T^{(V)}(T, P) = T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = T \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)}. \quad (\text{П1.11})$$

Рассматривая теперь поверхность  $z(P, V) = T = \text{const}$ , получаем выражения для величин, характеризующих скрытую теплоту изменения состояния системы, а именно:

– теплоту изохорического сдвливания:

$$\left( \frac{\partial Q}{\partial P} \right)_V = \frac{\partial(Q, V)}{\partial(P, V)} = m_V^{(T)}(V, P) = T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)}, \quad (\text{П1.12})$$

– теплоту изобарического расширения:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_P = \frac{\partial(Q, P)}{\partial(V, P)} = m_P^{(T)}(V, P) = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)}. \quad (\text{П1.13})$$

Таким образом, определяется полный (для случая четырех переменных) набор термодинамических коэффициентов.

## Приложение 2. Представления развернутой формы якобианов с помощью термодинамических коэффициентов

В работе [13] были приведены выражения через термодинамические коэффициенты для якобианов в сжатой форме. Здесь же рассматривается иной, более сложный случай.

С этой целью распишем используемые в работе детерминанты (якобианы) согласно определениям и преобразуем их.

$$\frac{\partial(V, S)}{\partial(T, P)} = \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} - \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} = \frac{V\alpha_P l_T^{(V)}}{T} + \frac{VC_P}{TK_T}, \quad (\text{П2.1})$$

$$\frac{\partial(T, P)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} - \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} = \frac{T}{V\alpha_S m_V^{(T)}} + \frac{TK_S}{VC_V}, \quad (\text{П2.2})$$

$$\frac{\partial(P, S)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} - \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = \frac{P\beta_V l_T^{(P)}}{T} + \frac{K_T C_V}{VT}, \quad (\text{П2.3})$$

$$\frac{\partial(T, V)}{\partial(P, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(S, P)} - \frac{\partial(T, P)}{\partial(S, P)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, S)} = \frac{T}{P\beta_S m_P^{(T)}} + \frac{TV}{C_P K_S}. \quad (\text{П2.4})$$

Аналогичную процедуру проделаем с якобианами, входящими в калибровочные соотношения:

$$\frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} = \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} - \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} = \frac{m_P^{(T)}}{TP\beta_V} - \frac{m_V^{(T)}}{TV\alpha_P}, \quad (\text{П2.5})$$

$$\frac{\partial(V, P)}{\partial(S, T)} = \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} - \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} = \frac{TP\beta_S}{l_T^{(P)}} - \frac{VT\alpha_S}{l_T^{(V)}}. \quad (\text{П2.6})$$

1. И.П. Базаров, Термодинамика, Высшая школа, Москва (1991).
2. Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин, Термодинамика, статистическая физика и кинетика, Наука, Москва (1972).
3. Физика твердого тела: энциклопедический словарь, Наукова думка, Киев (1995).
4. В.В. Шелест, А.В. Христов, ФТВД **29**, № 4, 73 (2019).

5. Д.А. Червинский, В.В. Шелест, Материалы международного симпозиум «Перспективные материалы и технологии» (Минск, 23–27 августа 2021 г.), В.В. Рубаник (ред.), Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации, Минск (2021), с. 238–240.
6. А.В. Христов, Д.А. Червинский, В.В. Шелест, Материалы международного симпозиум «Перспективные материалы и технологии» (Минск, 23–27 августа 2021 г.), В.В. Рубаник (ред.), Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации, Минск (2021), с. 113–115.
7. Д.А. Червинский, А.В. Христов, В.В. Шелест, ФТВД **31**, № 2, 12 (2021).
8. А.В. Христов, Д.А. Червинский, В.В. Шелест, ФТВД **32**, № 1, 78 (2022).
9. А.В. Христов, Д.А. Червинский, В.В. Шелест, ФТВД **32**, № 2, 73 (2022).
10. А.В. Христов, Д.А. Червинский, В.В. Шелест, Сборник тезисов III Международной конференции «Физика конденсированных состояний» ФКС-2023 (29 мая–2 июня 2023 г., Черногловка), Б.Б. Страумал (ред.), ИФТТ, Черногловка (2023), с. 178.
11. А.В. Христов, Д.А. Червинский, В.В. Шелест, Перспективные материалы и технологии: материалы международного симпозиума (Минск, 21–25 августа 2023 г.), В.В. Рубаник (ред.), ИВЦ Минфина, Минск (2023), с. 148–149.
12. Д.А. Червинский, А.В. Христов, В.В. Шелест, ФТВД **33**, № 2, 40 (2023).
13. Д.А. Червинский, А.В. Христов, В.В. Шелест, ФТВД **34**, № 1, 55 (2024).

*D.A. Chervinskii, A.V. Christov, V.V. Shelest*

#### NON-TRIVIAL RELATIONS BETWEEN THERMODYNAMIC COEFFICIENTS RECEIVED BY USING THE EXPANDED FORM OF JACOBEOANS

Non-standard and wherein non-trivial relations between the thermodynamic coefficients have been received by the method of Jacobeoans expanded form including calibration relations. Most of the relationships between the thermodynamic coefficients determined on the basis of dilatometric values have been found for the first time.

**Keywords:** thermodynamic coefficients, dilatometry, calorimetry, calibration relations, Jacobean method

PACS: 89.20.Bb

С.В. Закарлюка

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОКАТКИ ТОНКИХ ПОЛОС В ВАЛКАХ С ВОЛНООБРАЗНОЙ ПРОФИЛИРОВКОЙ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ПЛОСКОСТНОСТИ

Донецкий национальный технический университет

Статья поступила в редакцию 5 июля 2024 года

*С применением метода конечно-элементного моделирования показана эффективная стабилизация плоскостности полос при прокатке в валках с волнообразной профилировкой по сравнению с традиционной прокаткой. Установлено, что после дальнейшей прокатки в гладких валках поверхность полосы не ухудшается при сохранении плоскостности проката.*

**Ключевые слова:** цифровое моделирование, тонкая полоса, волнообразная профилировка валков, дробление деформаций, стабилизация плоскостности, прокатное производство

### Введение

Плоскостность полос и листов является одним из основных показателей качества готовой продукции и определяет технологическую стабильность ее производства и переработки у потребителя.

В процессе прокатки тонких листов и полос в результате неравномерной деформации по ширине и, как следствие, возникновения остаточных сжимающих напряжений происходит потеря плоскостности. Для сохранения плоской формы полосы или ее участка необходимо выполнение условия

$$\sigma_{sg} < \sigma_{cr}, \quad (1)$$

где  $\sigma_{sg}$  – продольные сжимающие остаточные напряжения, приложенные к участку полосы;  $\sigma_{cr}$  – критическое напряжение для рассматриваемого участка полосы.

Для выполнения условия (1) большинство способов стабилизации плоскостности полос направлены на снижение величины  $\sigma_{sg}$ , например, с помощью профилировки валков [1,2]. Известны также способы прокатки [3–6], которые основаны на том, что устойчивость полосы к потере плоской формы повышается с ростом критических напряжений  $\sigma_{cr}$  участка полосы (при про-

чих равных условиях). Определить величину  $\sigma_{cr}$ , при которой устойчивость пластины падает, можно по формуле из теории расчета гибких пластин [7]:

$$\sigma_{cr} = k_1 k_2 \left( \frac{h}{b} \right)^2, \quad (2)$$

где  $k_1$  – коэффициент, который зависит от отношения длины к ширине  $b$  пластины и от условий ее закрепления;  $k_2 = \frac{\pi^2 E}{12(1-\gamma^2)}$  – показатель, зависящий от упругих свойств пластины (модуля упругости  $E$  и коэффициента Пуассона  $\gamma$ );  $h$  – толщина пластины.

При традиционной прокатке тонких полос продольные сжимающие напряжения, возникающие, например, от изгиба валков, действуют на участке, равном  $\sim 0.3$ – $0.4$  ширины прокатываемой полосы [8]. Анализ зависимости (2) свидетельствует, что для увеличения  $\sigma_{cr}$  необходимо стремиться к уменьшению ширины участка, на котором действуют сжимающие напряжения. Этого можно достичь путем дробления деформаций по ширине полосы на локальных участках. Причем по ширине полосы будут чередоваться растягивающие и сжимающие напряжения, сосредоточенные на участках значительно меньших размеров. Это позволит создать в плоскости полосы напряженное состояние, более устойчивое к потере плоской формы. Разработки в направлении повышения критических напряжений листов и полос в известных литературных источниках малочисленны и требуют дальнейшего изучения.

Теоретические и экспериментальные исследования влияния напряженно-деформированного состояния на процесс стабилизации плоскостности достаточно сложны и громоздки, что делает применение математического моделирования в данной работе наиболее приемлемым и целесообразным.

### Результаты исследования

Проведены исследования процесса прокатки тонких полос в валках с волнообразной профилировкой с применением метода конечно-элементного моделирования в среде DEFORM-3D. Ширина математически моделируемой полосы 90 mm, поперечное сечение выпуклое с толщиной посередине 0.8 mm, по краям – 0.6 mm. Такое поперечное сечение выбрано для условий, когда при традиционной прокатке в гладких валках образуется коробоватость.

Из базы данных DEFORM-3D в качестве материала образца взят алюминий 1100 с соответствующими механическими характеристиками. Чтобы сократить общее количество конечных элементов сетки и повысить точность аппроксимации исходной формы образца, моделирование осуществляли для половины образца, применяя граничное условие «плоскость симметрии». Эта плоскость проходила вертикально по оси полосы.

Компьютерное моделирование прокатки исследуемой полосы выполнено в комплекте цилиндрических валков диаметром 50 mm с волнообразной профилировкой, с высотой волны, равной 0.125 mm (рис. 1). Прокатка проведена при комнатной температуре, без смазки, с зазором между валками 0.6 mm.

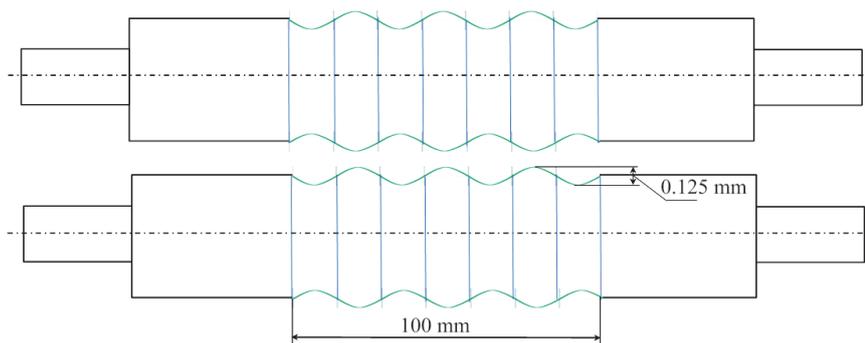
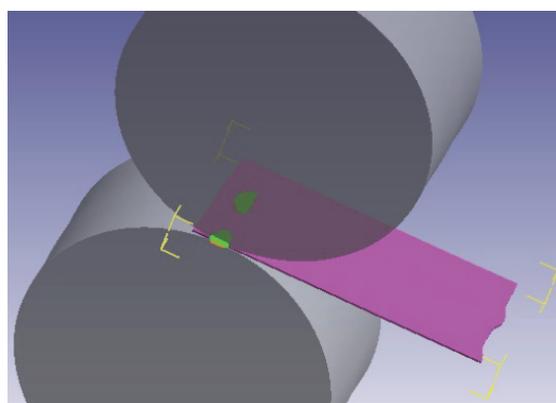
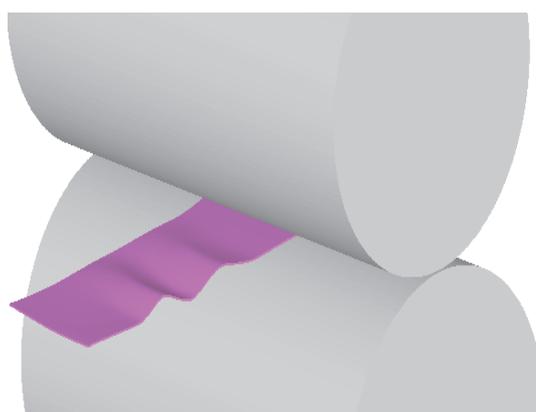


Рис. 1. Волнистая профилировка комплекта прокатных валков

На рис. 2,*a* представлена конечно-элементная модель процесса прокатки алюминиевой полосы с выпуклым поперечным сечением в валках с волнистой профилировкой в среде DEFORM-3D.



*a*

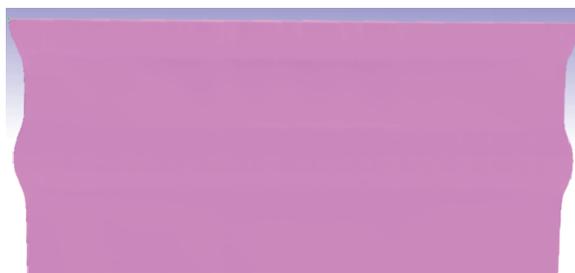


*б*

Рис. 2. Конечно-элементная модель процесса прокатки алюминиевой полосы с выпуклым сечением посередине: *a* – в валках с волнистой профилировкой (первая прокатка); *б* – в гладких валках (традиционная прокатка)

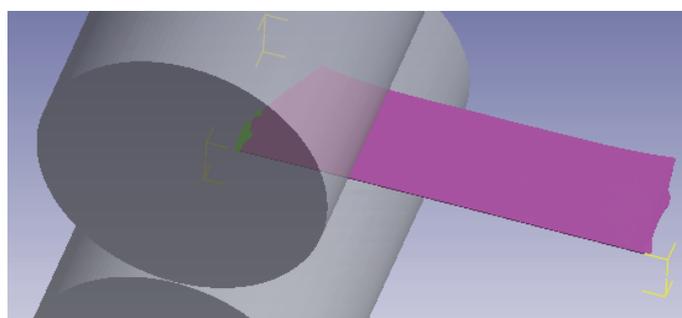
Внешний вид полосы сверху после такой прокатки показан на рис. 3. В этом случае прокатка осуществлялась с дроблением деформаций по ширине

полосы. Иными словами, смежные участки по ширине полосы прокатывали с большей и меньшей деформацией. Из рисунка видно, что полоса, склонная к коробоватости, сохраняет свое плоское состояние. Таким образом, в полосе создается напряженно-деформированное состояние, повышающее ее устойчивость к потере плоской формы.



**Рис. 3.** Внешний вид полосы после математического моделирования в среде DEFORM-3D прокатки в комплекте валков с волнистой профилировкой (первая прокатка)

На поверхности полосы видна незначительная полосчатость, сформированная отпечатками от выпуклостей валка. Для снятия этих отпечатков после первой прокатки провели вторую прокатку полосы в гладких валках также с применением методики конечно-элементного моделирования (рис. 4). После второй прокатки полоса не искажает свою плоскую форму, и при этом не видны отпечатки, полученные после первой прокатки. Внешний вид полосы (вид сверху) приведен на рис. 5.



**Рис. 4.** Конечно-элементная модель процесса дальнейшей холодной прокатки полосы в гладких валках (вторая прокатка)



**Рис. 5.** Вид полосы сверху после моделирования дальнейшей прокатки в гладких валках (вторая прокатка)

Для подтверждения эффективности прокатки алюминиевой полосы в комплекте с профилированными валками проведено сравнение с результатами, полученными в работе [9] традиционной прокаткой в гладких валках полосы с теми же размерами поперечного сечения и при тех же условиях конечно-элементного моделирования (см. рис. 2,б). Как видно из этого рисунка, после такой традиционной прокатки в полосе с выпуклым поперечным профилем появилась коробоватость, что подтверждает эффективность предложенного нами варианта стабилизации плоскостности.

В работе [9] была обоснована адекватность цифровой модели неплоской полосы при сравнении с физическим экспериментом.

### Выводы

1. Проведенное конечно-элементное моделирование в среде DEFORM-3D прокатки тонких полос в комплекте прокатных валков с волнистой профилировкой продемонстрировало эффективную стабилизацию плоскостности по сравнению с традиционной прокаткой.

2. Установлена возможность получения алюминиевой полосы с качественной поверхностью после дальнейшей прокатки в гладких валках при сохранении плоского состояния проката.

3. Результаты математического моделирования могут быть рекомендованы к применению на многоклетневых станах холодной прокатки для изготовления полос повышенной плоскостности.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 1023020900002-3-1.2.1;1.4.3).

1. А.Б. Найзабеков, О.Н. Кривцова, А.С. Вивенцев, В.А. Талмазан, А.В. Горшкова, Обработка материалов давлением № 3, 164 (2012).
2. А.А. Будакова, Ю.В. Коновалов, К.Н. Ткалич, З.Г. Качалка, Е.А. Парамонов, Профилирование валков листовых станов, Техніка, Киев (1986).
3. Е.А. Руденко, С.В. Закарлюка, В.Е. Гончаров, Ю.И. Юрченко, ФТВД 30, № 4, 99 (2020).
4. А. с. 1574304 СССР, В 21 В 39/16. Устройство для разглаживания полосы на выходе из прокатной клетки, С.А. Сорокин, Ю.Н. Коваленко, А.М. Сафьян и др. № 4363400/23-02; заявл. 13.01.88; опубл. 30.06.90, Бюл. № 24.
5. А. с. 799846 СССР, В21В 27/02. Прокатный валок, П.П. Чернов, В.Л. Мазур, В.В. Акишин и др. № 2712776; заявл. 16.01.79; опубл. 30.01.81, Бюл. № 45.
6. А. с. 1380817 СССР, В 21 В 27/02. Валковый узел, В.М. Клименко, В.М. Богатырев, С.В. Закарлюка и др. № 4693068/03; заявл. 15.05.89; опубл. 30.04.91, Бюл. № 10.
7. А.С. Вольмир, Устойчивость деформируемых систем: практическое пособие, Наука, Москва (1967).
8. Ю.Д. Железнов, Прокатка ровных листов и полос, Металлургия, Москва (1971).
9. С.В. Закарлюка, ФТВД 33, № 4, 121 (2023).

*S.V. Zakarlyuka*

MODELING OF THE ROLLING OF THIN STRIPS IN WAVY PROFILE ROLLS FOR FLATNESS STABILIZATION

Using the finite element modeling method, the effectiveness of flatness stabilization of strips during rolling in rolls with a wavy profile compared to traditional rolling has been demonstrated. It is shown that after further rolling in smooth rolls, the surface of the strip does not deteriorate while maintaining the flatness of the rolled product.

**Keywords:** digital modeling, thin strip, wavy roll profiling, deformation fragmentation, flatness stabilization, rolling production

**Fig. 1.** Cross-sectional profile of the set of rolls

**Fig. 2.** Finite element model of the rolling process of an aluminum strip with a convex section in the middle:  $a$  – in rolls with wavy profiling (first rolling);  $b$  – in smooth rolls (traditional rolling)

**Fig. 3.** Appearance of the strip after mathematical modeling of the rolling in a set of rolls with wavy profiling (first rolling) in the DEFORM-3D environment

**Fig. 4.** Finite element model of the process of further cold rolling of the strip in smooth rolls (second rolling)

**Fig. 5.** Top view of the strip after modeling of the further rolling in smooth rolls (second rolling)

PACS: 81.40.Vw, 07.05.Tr

А.В. Яковченко<sup>1</sup>, С.А. Снитко<sup>2</sup>, А.А. Токарь<sup>1</sup>

## ОБОСНОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ШТАМПОВКИ И ПРОКАТКИ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНЫХ КОЛЕС НА БАЗЕ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ КАЛИБРОВОК

<sup>1</sup>Донецкий национальный технический университет

<sup>2</sup>ООО УК «Уральская Сталь», Москва

Статья поступила в редакцию 22 июня 2024 года

*Предложен и реализован в процессе автоматизированного проектирования калибровок и конечно-элементного моделирования процесса штамповки колесной заготовки (на примере колес диаметром 957 мм с новым 2-радиусным диском) комплекс следующих технологических элементов: осадки исходной заготовки с использованием плавающего технологического кольца; формовки колесной заготовки в положении гребнем вверх; центровки осажженной заготовки по наклонной площадке на ее боковой поверхности конической частью формовочного кольца; ограничения перетекания металла из обода в диск при прокатке чернового колеса. Данный комплекс направлен на получение штампованно-катаных черновых железнодорожных колес повышенной точности.*

**Ключевые слова:** автоматизированное проектирование, железнодорожное колесо, калибровка, сборочный чертеж, инструмент деформации, колесопркатное производство, конечно-элементное моделирование

### Введение

На ряде введенных в строй и строящихся современных прессопркатных линий, в том числе в условиях колесопркатного цеха АО «Евраз Нижнетагильский металлургический комбинат» («Евраз НТМК»), перед колесопркатным станом (КПС) вертикального типа установлены два прессы (заготовочный и формовочный), а за ним – выгибной пресс. Зарубежные производители штампованно-катаных железнодорожных колес используют исходные непрерывнолитые заготовки, которые характеризуются высокой стабильностью размеров и массы. Это позволяет применять известный способ штамповки колесных заготовок «SMS EUMUCO» [1], схема которого показана на рис. 1.

Отличительной особенностью данного способа является формовка обода, диска и ступицы при свободном формоизменении металла уже на первом заготовочном прессе. При этом выполняется нормированное распределение металла по основным элементам колесной заготовки перед ее окончательной

штамповкой на втором формовочном прессе. Вместе с тем такая технологическая схема не предполагает получения равномерного отпечатка от технологического кольца по наружной боковой поверхности обода на первом заготовочном прессе. Поэтому на этапе окончательной штамповки на втором формовочном прессе невозможно выполнить точную центровку заготовки относительно оси прессы с помощью центрователя.

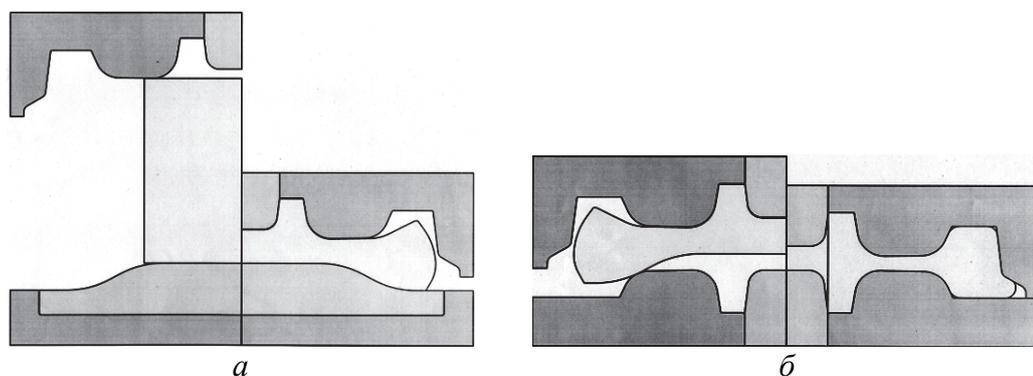


Рис. 1. Схемы предварительной (а) на первом прессе и окончательной (б) на втором прессе штамповки колесной заготовки по способу «SMS EUMUCO»

Качество исходных непрерывнолитых заготовок после их порезки характеризуется точностью по массе, длине, овальности и косине реза. По данным работы [2], в условиях колесопрокатного цеха АО «Евраз НТМК» в диапазон точности реза по длине  $\pm 3$  mm укладываются 87% всех заготовок, а в диапазон точности по массе  $\pm 3$  kg – 88%. Заготовки с овальностью 7 mm и менее составляют 86% всех заготовок, а с косиной реза 5 mm и менее – 82%.

Указанные характеристики качества не позволяют получать осесимметричные колесные заготовки на заготовочном и формовочном прессах в условиях колесопрокатного цеха АО «Евраз НТМК» по способу «SMS EUMUCO» [1]. В итоге в условиях промышленного производства применяется схема, представленная на рис. 2. Она предусматривает на первом заготовочном прессе осадку исходных заготовок на гладких плитах с использованием верхнего плавающего технологического кольца для формовки боковой поверхности заготовок, что позволяет стабилизировать их наружный диаметр [2].

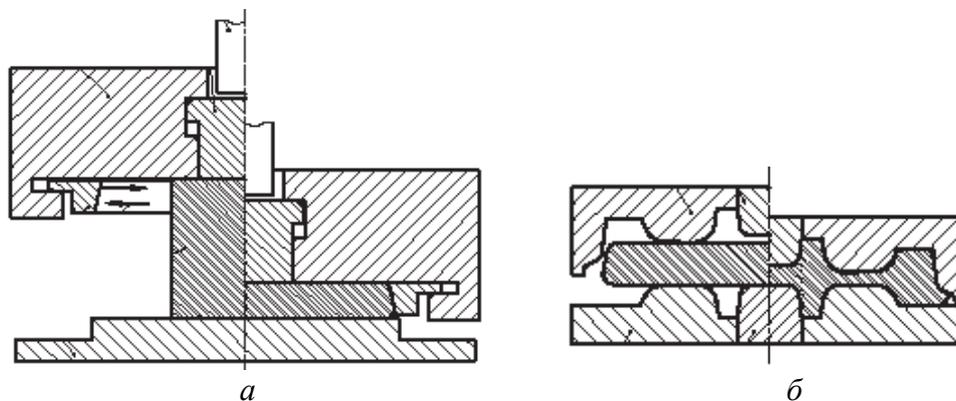


Рис. 2. Схема осадки заготовки в плавающем технологическом кольце (а) на первом прессе и штамповки колесной заготовки (б) на втором прессе

Укладка осажённой заготовки на нижнем штампе второго формовочного прессы выполняется с помощью манипулятора, который по техническим характеристикам способен обеспечивать точность установки  $\pm 2$  mm [2], что может приводить к асимметрии колесных заготовок. Необходимо также отметить, что осадка на первом заготовочном прессы исходных заготовок на гладких плитах или на гладких плитах с использованием плавающего технологического кольца исключает возможность разгонки заготовок, обеспечивающей нормирование масс их частей для практически одновременного выполнения обода и ступицы на втором формовочном прессы. Это сужает сортамент производимых штампованно-катаных колес.

При изготовлении, например, серийных массовых штампованно-катаных железнодорожных колес диаметром 957 mm с плоскоконическим диском по ГОСТ 10791–2011 [3] по способу «SMS EUMUCO» [1] теоретически масса исходных заготовок может не превышать 460 kg. На практике для надежного оформления всех элементов таких колес массу исходных заготовок увеличивают до 485–489 kg.

Основной причиной низкой точности размеров колес является их асимметрия. Она связана с отклонениями по диаметру, толщине и ширине обода, ширине и высоте гребня, овальности обода, размерам ступицы и ее эксцентриситета относительно обода, а также по неравномерности распределения толщины диска у обода и у ступицы по периметру колеса [2]. Кроме того, значительно снижает точность размеров колес асимметрия колесных заготовок, полученных на втором формовочном прессы в положении гребнем вниз.

Прокатка колес в условиях современных прессопрокатных линий на колесопрокатных станах вертикального типа включает окончательную выкатку предварительно подготовленного гребня, поверхности катания, ширины обода, части диска, прилегающей к ободу, а также раскатку обода по диаметру. Увеличение длины диска в основном выполняется за счет металла, зарезервированного в ободу. При этом имеет место перетекание металла из обода колесной заготовки в диск черного колеса при его прокатке. Выполнить строго нормированное перетекание металла между существенно отличающимися элементами колесной заготовки, такими как диск и обод, затруднительно. Это, в свою очередь, вносит дополнительную нестабильность в процесс и может сопровождаться образованием заката и утяжки обода, а также асимметрией черновых колес.

Цель работы – формирование комплекса технологических элементов при осадке исходной заготовки на первом прессы, при формовке колесной заготовки на втором прессы и прокатке черного колеса на колесопрокатном стане вертикального типа, направленного на получение осесимметричных колесных заготовок и черновых колес и соответственно на уменьшение массы исходных заготовок; разработка калибровок и сборочных чертежей инструмента деформации по всей прессопрокатной линии; выполнение проверочного конечно-элементного моделирования течения металла при штамповке колесной заготовки.

### Результаты исследования

В технологию осадки исходных заготовок, штамповки колесных заготовок и прокатки черновых железнодорожных колес нами предложено включить следующие элементы:

– осадку на первом прессе исходной заготовки на гладких плитах с использованием верхнего или нижнего плавающего технологического кольца, обеспечивающего формирование на боковой поверхности заготовки равномерной по ее периметру площадки, наклоненной под углом 10–12°;

– формовку на втором прессе колесной заготовки, имеющей обод с гребнем, диск и ступицу, в положении гребнем вверх с учетом центровки осажженной на первом прессе заготовки по наклонной площадке на ее боковой поверхности конической частью формовочного кольца, имеющего этот же угол наклона, а также с учетом подготовки в диске дополнительного объема металла на его последующую выкатку путем выполнения технологических уклонов в зоне, прилегающей к ободу;

– прокатку чернового колеса на колесопрокатном стане вертикального типа, при которой исключается или ограничивается перетекание металла из обода в диск путем обжатия эджерными валками дополнительных объемов металла диска в зоне технологических уклонов, предварительно подготовленных на втором прессе.

Перечисленные выше элементы технологии не используются комплексно в условиях АО «Выксунский металлургический завод», АО «Евраз НТМК», ПАО «ИНТЕРПАЙП Нижнеднепровский трубопрокатный завод», ТОО «Проммашкомплект».

Предлагаемое нами их комплексное применение при прокатке ряда профилируемых колес (в том числе и массовых) направлено на получение осесимметричных колесных заготовок и соответственно на уменьшение массы исходных заготовок (например, для колес диаметром 957 mm с полнопрофильной обточкой до 475 kg), а также на повышение точности черновых железнодорожных колес.

На первом этапе с целью минимизации напряжений, которые возникают в колесах под действием эксплуатационных нагрузок, выполнено проектирование нового 2-радиусного чистового механически обработанного колеса на базе массового колеса диаметром 957 mm с плоскоконическим диском. При этом сохранены контуры обода и ступицы, их взаимное расположение, а также толщины диска у обода и у ступицы по ГОСТ 10791–2011 [3].

В процессе разработки воспользовались новой схемой колеса, которая предложена в работе [4, рис. 1.5]. При совершенствовании колеса диаметром 957 mm с плоскоконическим диском конструкция всего 2-радиусного диска впервые разработана на базе теории [4], основывающейся на принципах «золотого сечения» и «цепной линии» [6].

С использованием специализированной компьютерной программы [4], окно которой показано на рис. 3, рассчитаны значения радиусов диска:  $R_1 = 184.8$  mm,  $R_2 = 114.2$  mm. При этом эмпирически определены размеры оси диска:  $A = 62$  mm,  $H = 177$  mm.

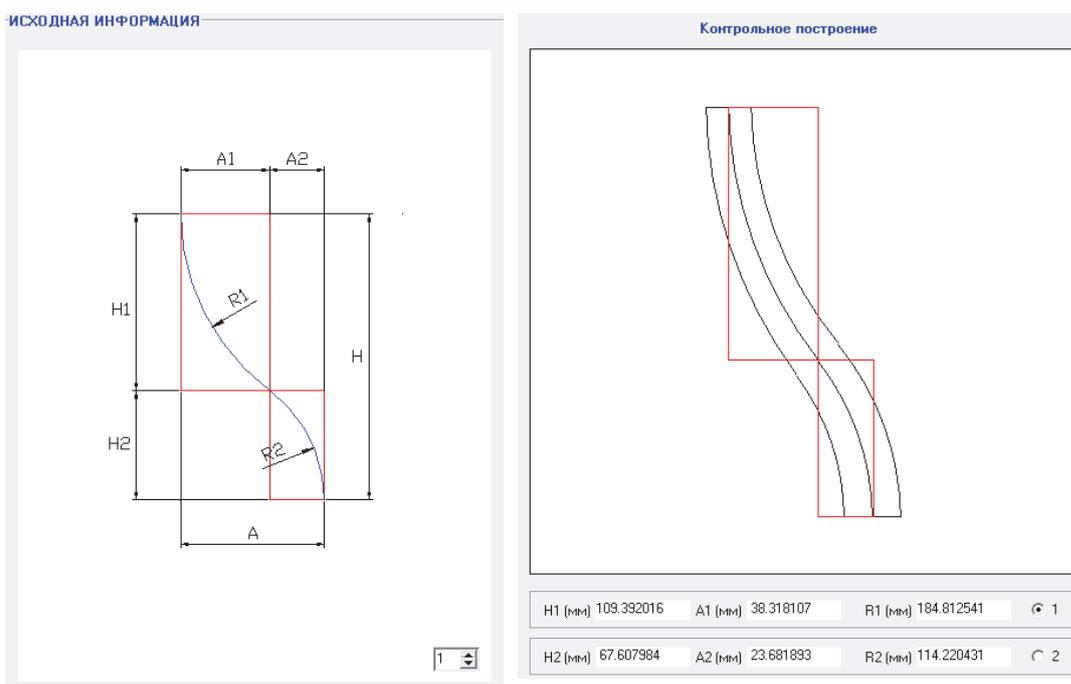
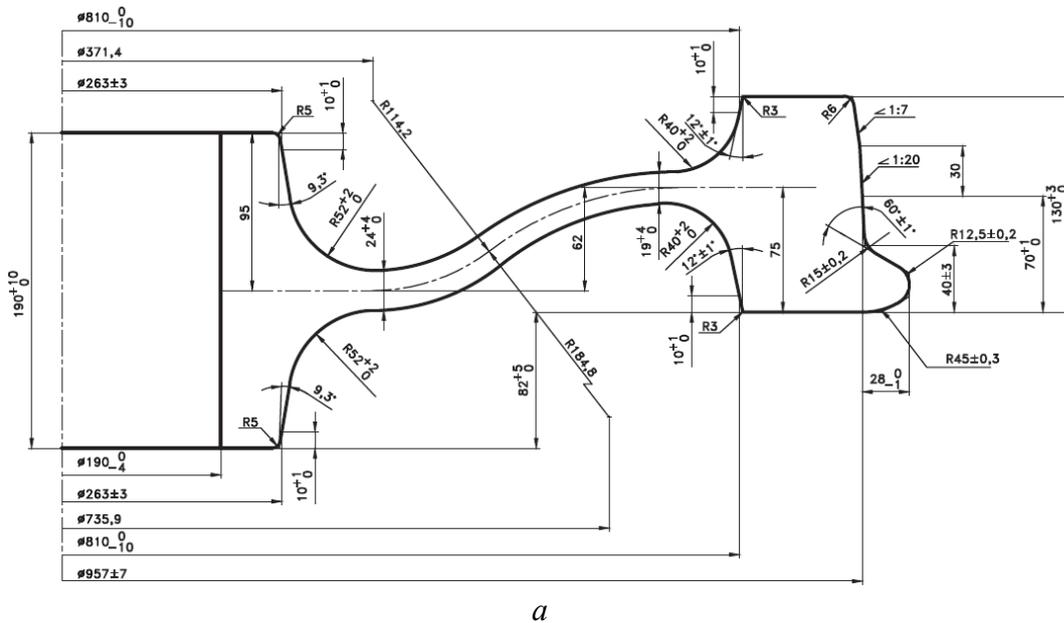
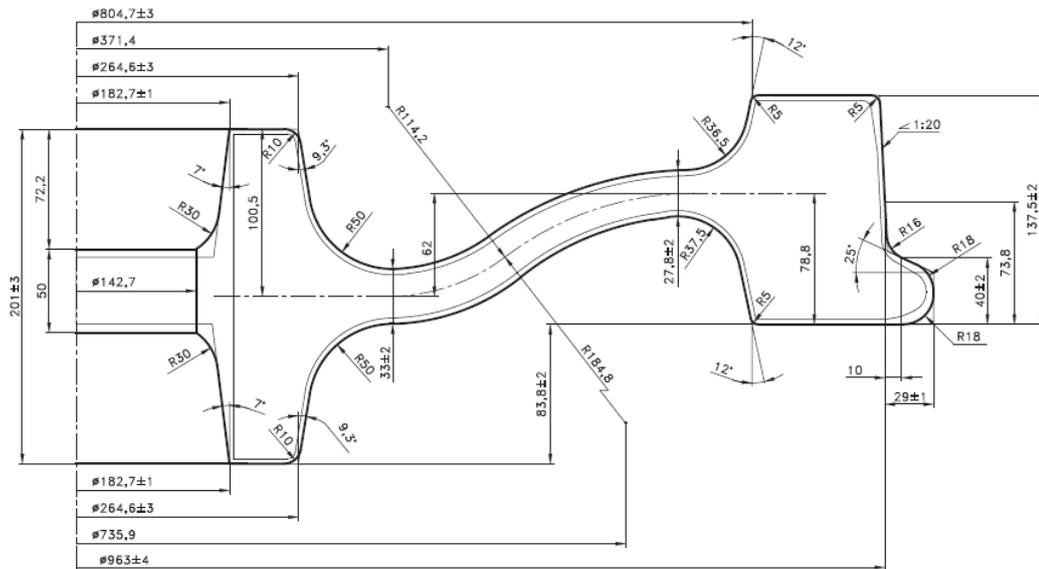


Рис. 3. Проектирование нового 2-радиусного диска для колеса диаметром 957 mm (учтены следующие соотношения:  $H_1/H_2 = A_1/A_2 = R_1/R_2 = 1.618$ )

Проектирование контуров чистового и чернового колес с новым 2-радиусным диском по номинальным размерам выполнено на базе специализированной компьютерной программы [5]. Чертежи чистового колеса массой 369 kg (при плотности металла  $7800 \text{ kg/m}^3$ ) и чернового колеса массой 455 kg представлены соответственно на рис. 4,а и б.



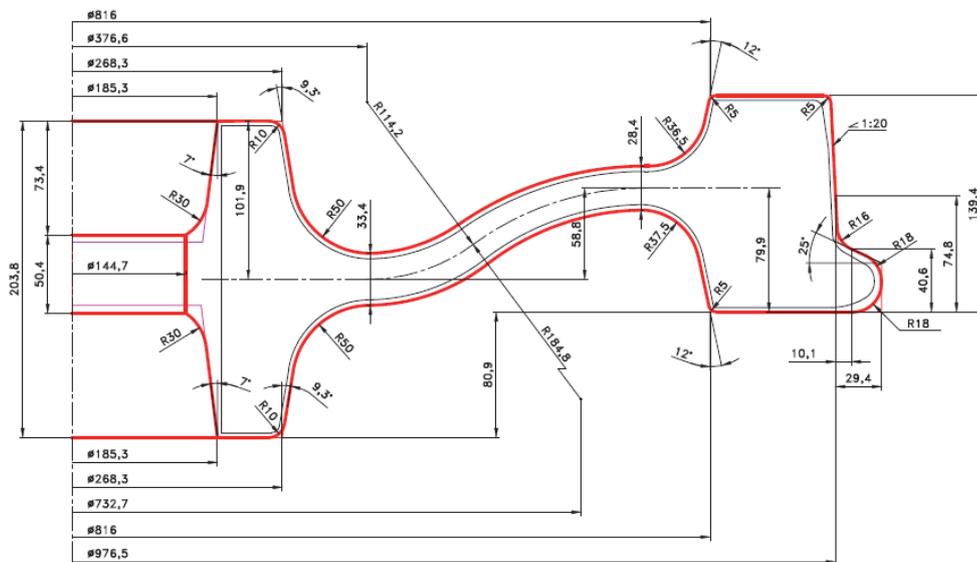


б

Рис. 4. Чертежи чистового колеса  $\varnothing 957$  mm (а) и чернового колеса  $\varnothing 963$  mm (б) с новым 2-радиусным диском, выполненные по номинальным размерам на базе специализированной компьютерной программы [5]

На следующем этапе для условий прессопрокатной линии АО «Евраз НТМК» на базе специализированной компьютерной программы [4] разработаны калибровки и сборочные чертежи основного инструмента деформации, контактирующего с деформируемым металлом, и деталей дополнительной оснастки, которые с ним не контактируют.

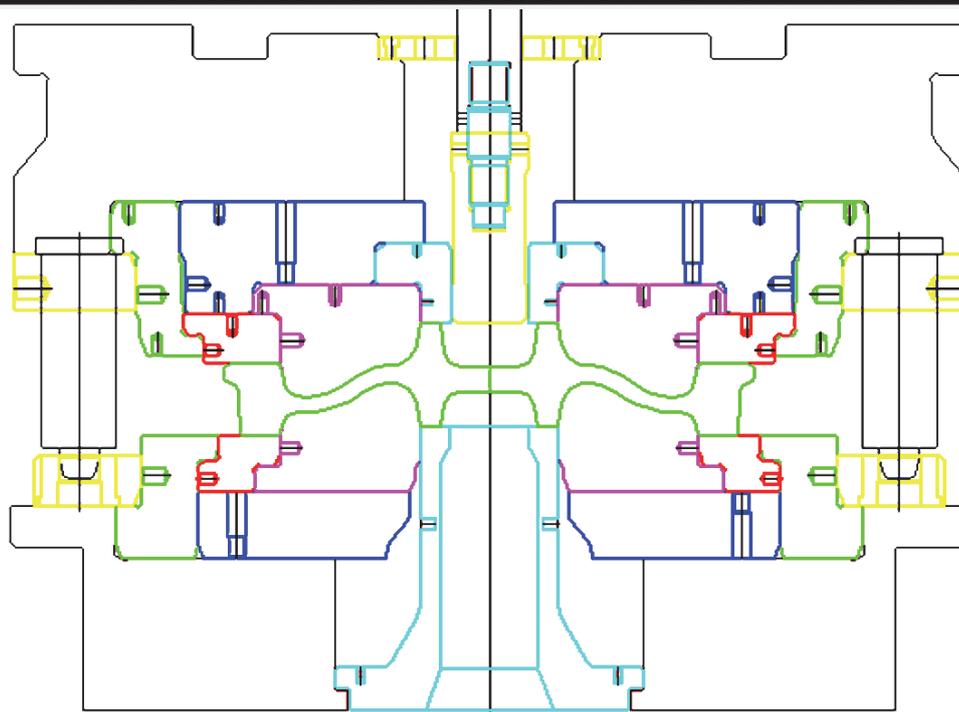
Проектирование сборочного чертежа инструмента деформации для выгибного пресса силой 50 MN проведено после разработки соответствующей калибровки. Чертеж колеса массой 455 kg, полученного на выгибном прессе, представлен на рис. 5,а, сборочный чертеж – на рис. 6,а.



а

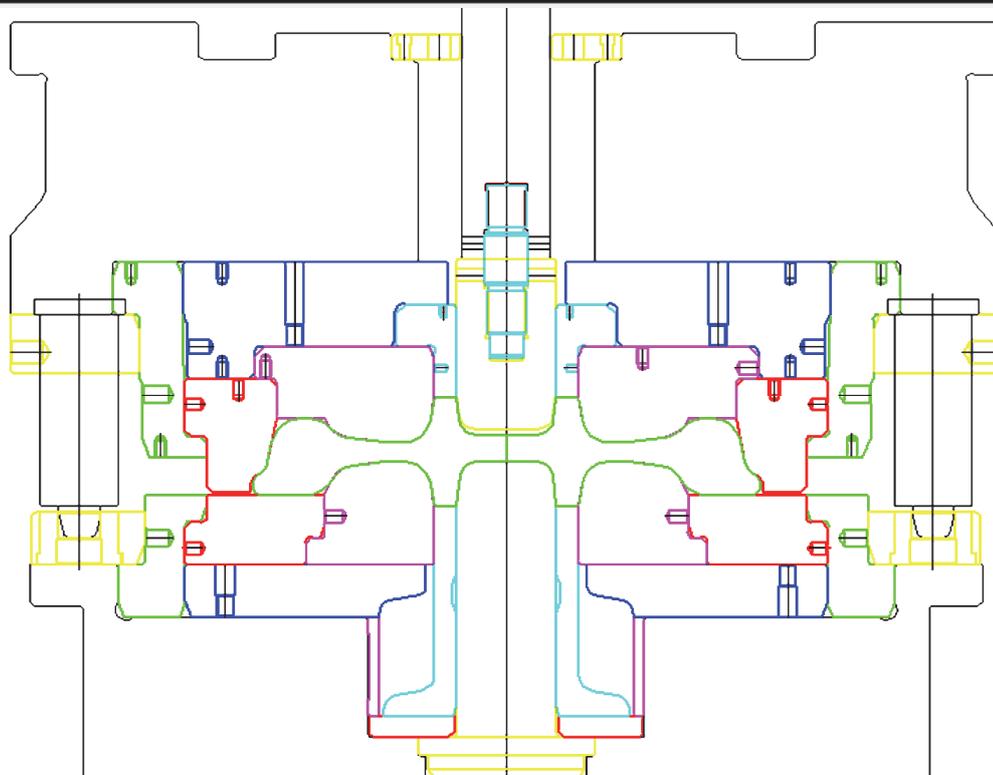


**КОНТРОЛЬНОЕ ПОСТРОЕНИЕ СБОРОЧНОГО ЧЕРТЕЖА ПРЕССА К5000**



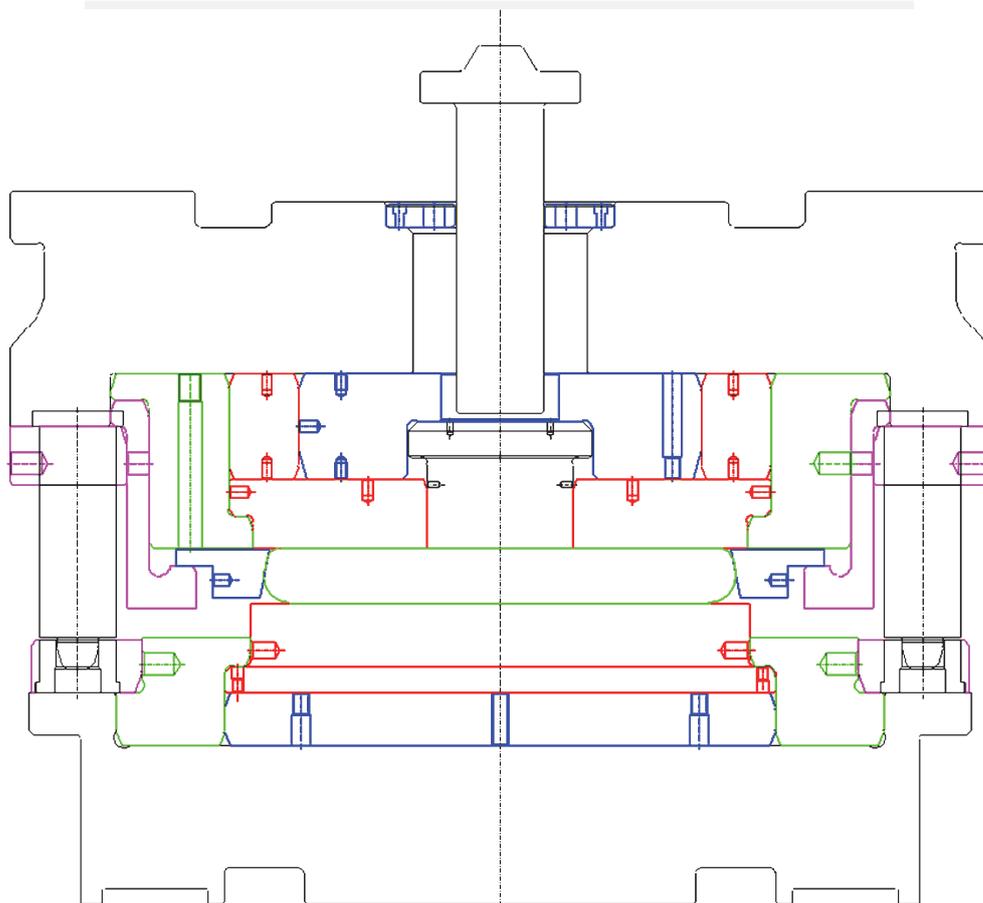
*a*

**КОНТРОЛЬНОЕ ПОСТРОЕНИЕ СБОРОЧНОГО ЧЕРТЕЖА ПРЕССА R9000**



*б*

КОНТРОЛЬНОЕ ПОСТРОЕНИЕ СБОРОЧНОГО ЧЕРТЕЖА ПРЕССА R5000

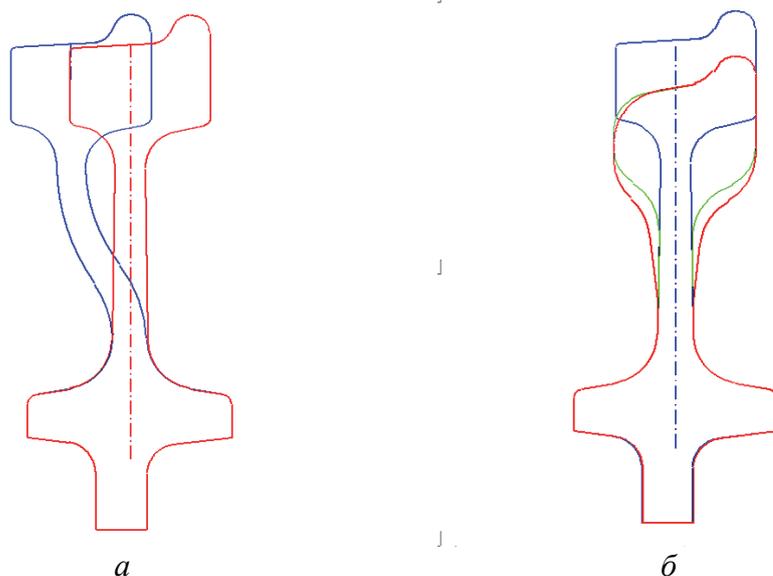


б

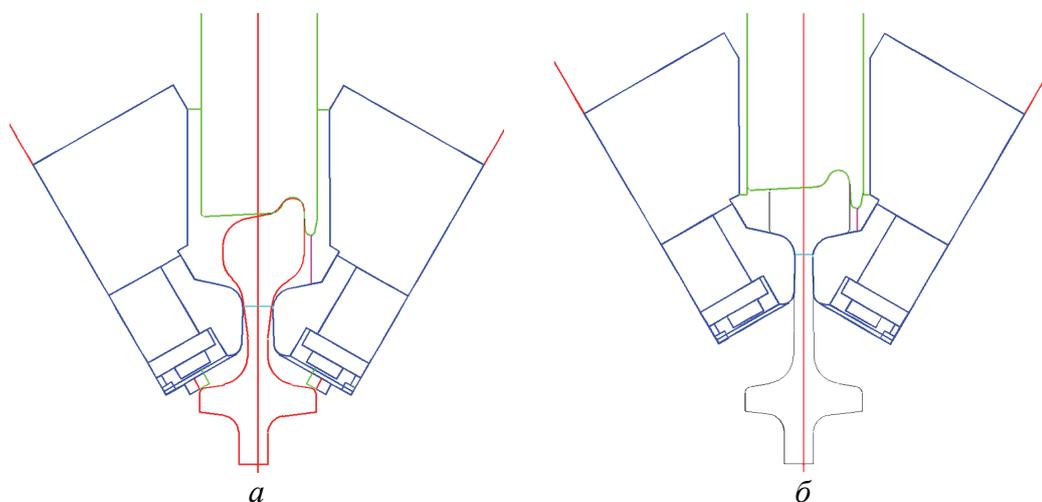
**Рис. 6.** Проектирование сборочных чертежей инструмента деформации выгибного пресса силой 50 MN (*а*), формовочного пресса силой 90 MN (*б*) и заготовочного пресса силой 50 MN (*в*)

Проектирование калибровки для КПС выполнено с учетом полного распрямления диска в окне программы [4], фрагмент которого представлен на рис. 7,*а*. Чертеж колеса массой 465 kg (с учетом массы выдавки), прокатанного на КПС, приведен на рис. 5,*б*. Контрольное построение колесной заготовки, нажимного и эджерных валков КПС в первый и последний моменты прокатки показано соответственно на рис. 8,*а* и *б*.

Проектирование сборочного чертежа инструмента деформации формовочного пресса силой 90 MN проведено после разработки соответствующей калибровки (фрагмент окна компьютерной программы [4] показан на рис. 7,*б*). Ограничение перетекания металла из обода в диск при прокатке чернового колеса выполнено на базе способа [7]. Чертеж колесной заготовки массой 465 kg, полученной на формовочном прессе, представлен на рис. 5,*в*, сборочный чертеж – на рис. 6,*б*.



**Рис. 7.** Проектирование калибровки по металлу для КПС (*а*) и для второго (формовочного) прессы (*б*) на базе компьютерной программы [4]



**Рис. 8.** Контрольное построение колесной заготовки, нажимного и эджерных валков в первый (*а*) и последний (*б*) моменты прокатки

Проектирование сборочного чертежа инструмента деформации заготовочного прессы силой 50 МН выполнено после разработки соответствующей калибровки в окне программы [4], фрагмент которого показан на рис. 9. Чертеж контура сечения осаженной заготовки массой 465 кг в верхнем плавающем технологическом кольце (калибровка по металлу для заготовочного прессы силой 50 МН) представлен на рис. 5,2, сборочный чертеж – на рис. 6,6.

КОНТРОЛЬ ЗАХОДА ЗАГОТОВКИ В ШТАМПЫ ФОРМОВОЧНОГО ПРЕССА

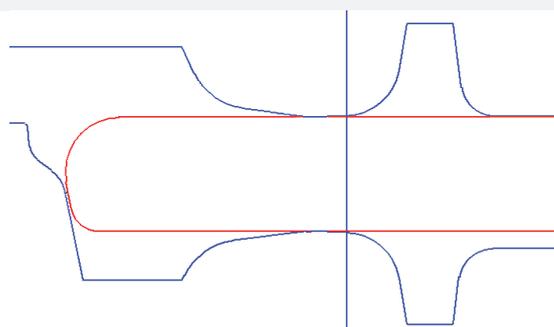
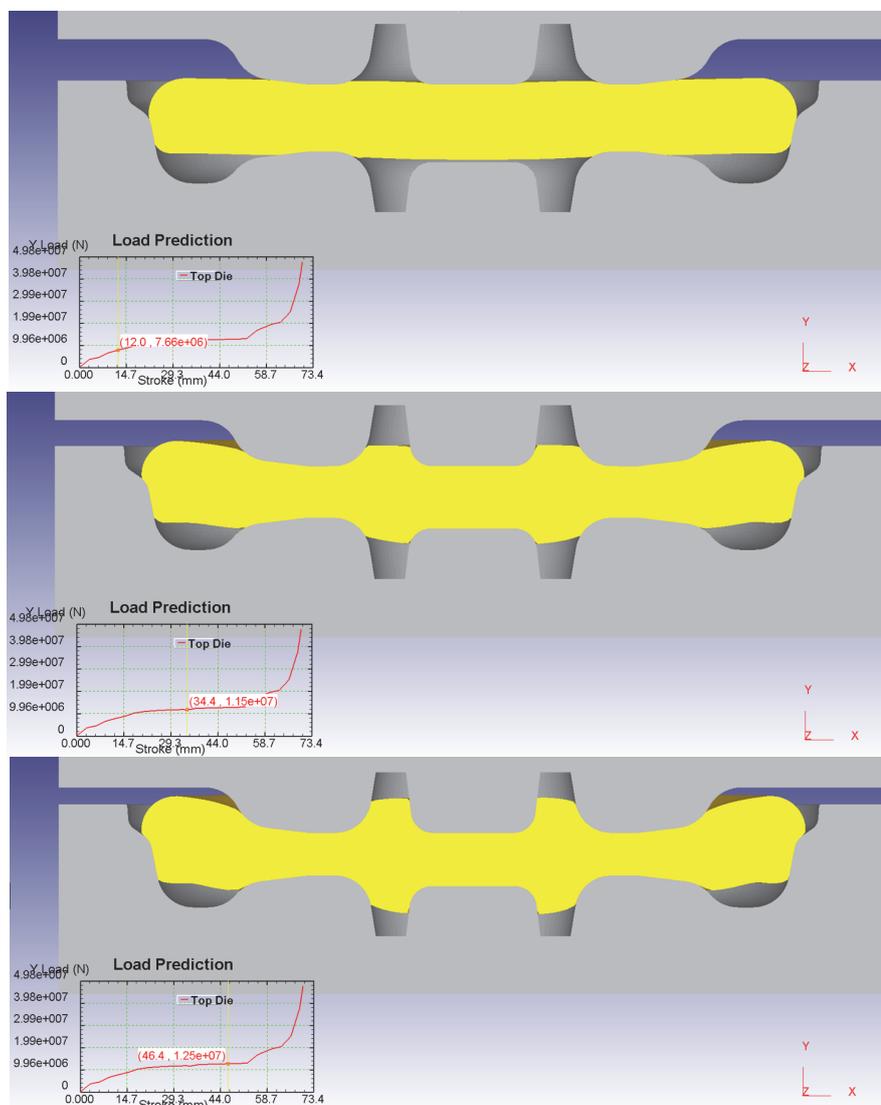


Рис. 9. Проектирование калибровки по металлу для первого (заготовочного) пресса на базе компьютерной программы [4]

Выполнен расчет массы исходной заготовки (474.2 kg) и ее высоты (439 mm) при заданном диаметре (420 mm). Масса заготовки равна сумме масс чернового колеса и выдавki, удаляемой на выгибном прессе, а также массы металла, идущего на угар при нагреве заготовки в кольцевой печи.



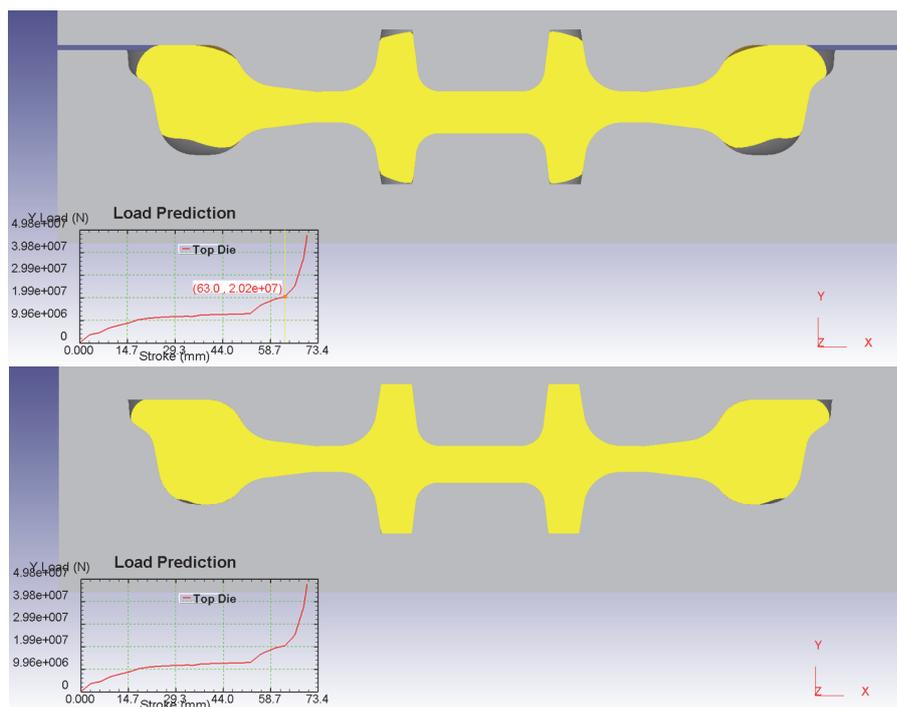


Рис. 10. Моделирование течения металла при штамповке колесной заготовки

На заключительном этапе в системе DEFORM-3D проведено проверочное конечно-элементное моделирование формоизменения металла на втором формовочном прессе. Адаптация методики данного моделирования выполнена в работе [4]. В соответствии с выбранным комплексом технологических элементов моделирование формоизменения металла при штамповке на втором прессе колесной заготовки проведено в положении гребнем вверх для центровки осажённой на первом прессе заготовки по наклонной площадке на ее боковой поверхности конической частью формовочного кольца. На рис. 10 показан процесс заполнения штампов и приведены значения силы штамповки, которые рассчитаны для половины штампа.

### Выводы

1. Предложен комплекс следующих технологических элементов: осадки исходной заготовки с использованием плавающего технологического кольца; формовки колесной заготовки в положении гребнем вверх; центровки осажённой заготовки по наклонной площадке на ее боковой поверхности конической частью формовочного кольца; исключения или ограничения перетекания металла из обода в диск при прокатке черного колеса. Данный комплекс направлен на обеспечение штамповки осесимметричных колесных заготовок и прокатки черновых железнодорожных колес повышенной точности.

2. Детальная разработка калибровок и сборочных чертежей инструмента деформации по всей прессопрокатной линии и выполнение проверочного конечно-элементного моделирования течения металла при штамповке ко-

лесной заготовки, проведенные на базе предложенного комплекса технологических элементов, показали принципиальную возможность получения осесимметричных черновых колес, а также уменьшения массы исходных заготовок до 475 kg для колес диаметром 957 mm с новым 2-радиусным диском с учетом их полнопрофильной обточкой.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 1023020900002-3-1.2.1;1.4.3).

1. У. Копперс, М. Куни, М. Линденблатт, Черные металлы № 3, 75 (2006).
2. А.В. Кушнарев, Разработка научных основ и внедрение современной технологии производства железнодорожных колес с высокими эксплуатационными характеристиками: дис. ... д-ра техн. наук, Екатеринбург (2014).
3. ГОСТ 10791–2011. Колеса цельнокатаные. Технические условия, Стандартинформ, Москва. (2011).
4. С.А. Снитко, А.В. Яковченко, Н.И. Ивлева, Автоматизированное проектирование колес, калибровок, инструмента деформации и процессов в колесопрокатном производстве, Инфра-Инженерия, Вологда (2023).
5. А.В. Яковченко, Н.И. Ивлева, Р.А. Голышков, Проектирование профилей и калибровок железнодорожных колес, Инфра-Инженерия, Вологда (2023).
6. С.А. Снитко, А.В. Яковченко, Н.И. Ивлева, в сб.: Научные труды ДонНТУ. Серия: Металлургия, ДонНТУ, Донецк (2012), вып. 1(14)–2(15), с. 131–146.
7. Патент № 63472 Украины, МПК В21Н 1/00. Способ производства черновых железнодорожных колес, А.В. Яковченко, А.В. Луговой, № 2003043739, заявл. 15.04.2003, опубл. 15.01.2004, Бюл. № 1.

*A.V. Yakovchenko, S.A. Snitko, A.A. Tokar'*

#### SUBSTANTIATION OF THE PARAMETERS OF RESOURCE-SAVING TECHNOLOGY OF STAMPING AND ROLLING OF RAILWAY WHEELS ON THE BASIS OF AUTOMATED DESIGNING OF GAUGES

A set of technological elements has been suggested and realized in the course of automated designing of gauges and finite-elements modeling of stamping of a wheel billet (by the example of wheels of 957 mm in diameter with the new 2-radius disk): upset of the raw billet by floating ring of forming for the wheel billet in the crest-up position; center adjustment of the upset billet over the inclined plane on the face by the conic part of the forming ring; restriction of the metal flow from the rim to the disk in the course of rolling of the rough wheel. The set is aimed to production of stamped-rolled rough railway wheels of enhanced accuracy.

**Keywords:** automated designing, railway wheel, calibration, assembly drawing, deformation instrument, wheel rolling production, finite-elements modeling

**Fig. 1.** Schemes of preliminary stamping of a wheel billet (*a*) at the first press and the final stamping (*b*) at the second press by the «SMS EUMUCO» method

**Fig. 2.** Scheme of upsetting of the billet in the floating technological ring (*a*) at the first press and stamping of the billet (*б*) at the second press

**Fig. 3.** Designing of a new 2-radius disk for the wheel of 957 in diameter (the ratios taken in to account:  $H_1/H_2 = A_1/A_2 = R_1/R_2 = 1.618$ )

**Fig. 4.** Drawings of a clean wheel  $\varnothing 957$  mm (*a*) and a rough wheel  $\varnothing 963$  mm (*б*) with the new 2-radius disk performed on the basis of the special software by the nominal size [5]

**Fig. 5.** Drawings of the rough wheel with the 2-radius disk produced at the bending press with loading of 50 MN (*a*); the rough wheel rolled at wheel rolling mill (WRM) (metal calibration for WRM) (*б*); the wheel billet formed by the stamp (metal calibration for the forming press of 90 MN) (*в*); the upset billet in the upper floating technological ring (metal calibration for the billet press of 50 MN) (*г*)

**Fig. 6.** Designing of the assembly drawings of the deformation instrument of the bending press with loading of 50 MN (*a*), forming press of 90 MN (*б*) and the billet press of 50 MN (*в*)

**Fig. 7.** Designing of a metal gauge for WRM (*a*) and for the second (forming) press (*б*) by software [4]

**Fig. 8.** Control drawing of a wheel billet, a pressure roller and edging rolls at the first moment of rolling (*a*) and at the last one (*б*)

**Fig. 9.** Designing of a metal gauge for the first (rough) press on the basis of the software [4]

**Fig. 10.** Modeling of the metal flow in the course of stamping of a wheel billet

**Правила оформления рукописей для авторов журнала  
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»**

Редакция журнала просит авторов при подготовке статей руководствоваться изложенными ниже правилами. Материалы, оформленные без соблюдения последних, к рассмотрению не принимаются.

В журнале публикуются статьи на русском и английском языках.

В редакцию направляются 2 экземпляра рукописи (включая все ее элементы), набранной шрифтом типа Times размером 14 п.т. через 1,5 интервала на одной стороне листа формата А4.

Поля: левое – не менее 3, верхнее и нижнее – 2, правое – 1,5 см. Все страницы необходимо пронумеровать.

Рукопись должна быть вычитана и подписана автором (соавторами).

Необходимо предоставление электронной версии статьи на цифровом носителе либо передача электронной почтой по адресу:

E-mail: ftvd\_donetsk@mail.ru

**Комплектность рукописи**

Рукопись должна содержать текст статьи, аннотации, ключевые слова, список литературы, подрисуночные подписи, комплект рисунков, сведения об авторах.

**1. Текст статьи.** На первой странице указываются:

- классификационный индекс по системе PACS;
- инициалы и фамилии авторов;
- название статьи;
- полный почтовый адрес учреждения, в котором выполнена работа.

*Название* статьи должно быть кратким, но информативным. Недопустимо применение в нем сокращений, кроме самых общепринятых (ВТСП, ГЦК, ЯМР и др.). Используемые авторами аббревиатуры необходимо расшифровать при первом их упоминании.

*Размерности* физических величин (в системе СИ) по всей рукописи должны быть на английском языке. В десятичных числах перед десятичными следует ставить точку.

**2. Таблицы** должны быть напечатаны на отдельных страницах и иметь заголовки. Обязательно указание единиц измерения величин.

**3. Формулы** следует набирать в редакторе уравнений. *Все индексы должны быть на английском языке.* Экспоненту следует обозначать как «exр», а не как «е» в степени.

**4. Рисунки** требуется предоставить в черно-белом варианте отдельными файлами. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на ½ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах допустимое разрешение – не менее 300 dpi. При этом в файле размер изображения по горизонтали, включая подписи по осям, должен

быть не менее 800 пикселей для рисунка на  $\frac{1}{2}$  ширины страницы и 1600 пикселей – на всю ширину. *Все надписи на рисунках должны быть на английском языке, а их число сведено к минимуму.*

**5. Аннотация** (не более 15 строк) должна содержать цель работы, метод ее достижения, основные результаты. В редакцию представляется текст аннотации (с указанием авторов и названия статьи) на русском и английском языках на отдельных страницах.

**6. Ключевые слова** (не более 10 терминов) на русском и английском языках должны отражать суть статьи. Не допускается использование аббревиатур.

**7. Список литературы** приводится в конце статьи в порядке упоминания в тексте. В библиографическом описании указываются инициалы и фамилии всех авторов, а далее:

а) для книги – названия книги, издательства и города, год издания (в круглых скобках):

*А.Ф. Иоффе*, Физика кристаллов, ГИЗ, Москва (1929).

б) для статьи в журнале – название, том, номер журнала, номер первой страницы статьи, год издания (в круглых скобках):

*С.А. Фирстов, Ю.Н. Подрезов, Н.И. Даниленко, Е.М. Борисовская, Н.В. Минов*, ФТВД **13**, № 3, 36 (2003).

**8. Подрисуночные подписи** должны содержать текст, объясняющий рисунок; представляются на русском и английском языках. Описание элементов рисунка желательно выносить в подрисуночную подпись.

**9. Сведения об авторах** необходимо представить на отдельной странице, где указываются:

- полные имя, отчество и фамилия авторов;
- их служебные адреса и телефоны.

Следует указать, с кем из авторов предпочтительно поддерживать связь при работе над статьей.

*Совокупность названия статьи, аннотации, рисунков и подрисуночных подписей должна давать ясное представление о сути работы.*

Все перечисленные требования распространяются и на оформление рукописи **краткого сообщения**, объем которого не должен превышать 3 с.

*Обращаем внимание авторов* на то, что журнал ФТВД включен в систему Российского индекса научного цитирования.

Полная версия журнала размещена на сайте: <http://www.donfti.ru/main/ftvd-journal/>

Редакторы: *С.С. Фомина, Т.Н. Алехова*  
Компьютерная верстка *М.В. Сноведская*

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение  
«Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»  
«Физика и техника высоких давлений»

Издатель: ФГБНУ ДОНФТИ  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 283048  
Св. № 000102, сер. ААА, 15.02.2017.

Подп. в печать 26.09.2024. Формат 70x108/16. Бумага офс. Офсетная печать.  
Усл. печ. л. 11.11. Уч.-изд. л. 9.7. Тираж 100 экз. Зак. № . Цена свободная.