

Международная Академия Наук
International Academy of Sciences
Центра Ноосферной Защиты
Centre Noospheric of Defence
Химическая Лаборатория
Chemical Laboratory

С. А. КУТОЛИН

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
МЕЗОСТРУКТУРЫ**



Chem.Lab.NCD
Новосибирск, 2015

УДК1/14+130.3+50+544

ББК24.4

К141

С.А.Кутолин.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ МЕЗОСТРУКТУРЫ

От Редакции МАН ЦНЗ: К 75-летию со дня рождения проф.Кутолина С.А.

Новосибирск: Изд.-во Chem.Lab.NCD, 2015. – 104С.

ISBN 5-02-029077-10

Не нарушая законов и принципов физики твердого тела, автор рассматривает всё многообразие физико – химических систем с позиции мезосостояний (мезоатом, мезобласт и т.п.), т.е. «мезоструктуры» как квантово – флуктуационной модели твердого тела (КФМ – ТТ), включая в рассмотрение такой модели материалы большинства агрегатных состояний: плёнки, порошки, стекло, керамика, бетон, карбиды, стали и всю физико – органическую химию от лекарственных веществ до одорантов.

Автор работы: Кутолин Сергей Алексеевич - профессор, доктор химических наук, академик РАТ, МАН ЦНЗ, более 50 лет научно - педагогической работы.

Автор и соавтор монографий и учебников в области:

материаловедения - "Материаловедение редкоземельных соединений",1981; "Физическая химия цветного стекла", 1988; "Кибернетические модели в материаловедении",1996; "Неорганическое материаловедение",1997; "Компьютерные модели конструкционных свойств сталей",1998г.; «Физико – органическая химия»[одоранты, лекарственные вещества, канцерогены, канцеролиты], 2007г.

учебно - педагогических материалов - "Концепции современного естествознания", 2009 (12-е издание); "Общая и неорганическая химия",1998; "Химия",2000; "Введение в теорию технологических процессов",2001; " Элементарный курс физической химии",2002; "Краткий курс коллоидной химии", 2003; "Химия и микробиология воды", (10-е издание)2008г.;

в области рефлексии: " Философия интеллекта реального идеализма",1996; " Мир как Труд и рефлексия",2001; " Стяжание Духа, как интуиция менталитета" ,2002.; »Феномен Ноосферы»,2009г; «Дух, Душа, Тело Судьбы»,2013г.; «Метахимия Природы»,2015г.

К2004830088

193(038)–2015

©©Кутолин С.А.,2015



Кутолин Сергей Алексеевич (род. г. 1940) – академик МАН ЦНЗ и РАТ, доктор химических наук, профессор. Многочисленные работы в области физической химии, компьютерным моделям в материаловедении, рефлексивной философии (Философия интеллекта реального идеализма", 1996г.; "Мир как труд и рефлексия" ,2001г.; "Стяжание Духа [Идея апофатического богословия как интуиция менталитета]", 2002г.) совмещаются с творчеством в области прозы(

Литературно-художественное эссе - "Длинные ночи адмирала Колчака", "Дом, который сработали мы.", "Тропой желудка", 1997), поэзии сборники: »Парадигмы, Белая лошадь, Дождь сонетов» 1996. , Элегии, 1997., "ВИРШИ", 1997. "Сказки, Сколки да Осколки", 1998), Драматические произведения: "Плутофилы" (трагикомедия), Смерть Цезаря Борджиа (драматическая поэма), "Страсти по АЛИСЕ" (драматический фарс), 1998, "Хроника частной жизни" (опыт романа в рефлексии), 1998; "Мальчик по имени Коба" - (метод рефлексии в повести), 1999г; "Гений. Стяжание Духа" - (метод рефлексии в биографической повести), 2000г; "Медальоны (опыт рефлексии в психологии образа), 2000г.; "Воронья слобода", "Философский камень"; "Великому трагику стиха", 2003г (творчество как рефлексия); "По умам мысли" (Опыт рефлексии поэзии), "Катрены " (Опыт этики рефлексии), 2004; "Новеллино" (рефлексия ситуации); Стансы (рефлексия гоманзогу); "Параллели" (рефлексия интровертности) 2008; "Брусничные клады"(рефлексия миниатюры); "Антиномии" (рефлексия экстравертности); "Штрихи" (рефлексия осмысления), 2009; "Дизайн портрета" (опыт рефлексии биографии) ;"Капель" (опыт рефлексии событий) ,2010г (К 70-летию автора). "Хромое время империи" (опыт рефлексии фэнтэзи); "Живьё небосвода"(Опыт рефлексии осознания), 2010г.; »Барон Унгерн-глаз филина(опыт рефлексии бездны)», 2011; »Гернии воображения (опыт осмысления рефлексии) », 2011; »Смыслословие», 2012; «Мирословие», 2013. «Нищета интеллигенции, или Тело Власти III», 2014. «ГРУЗ ПУТИ», 2014; «Шуры-Муры, или Тело Власти IV», «Звёзды плакали и пели», «Метахимия Природы», 2015г.

©©Кутолин С.А., 2015

K2004830088

193(038) -2015

ISBN 5-02-029077-10

ПРЕДИСЛОВИЕ

Автору, публикуемой нашим издательством работы, исполняется в 2015 году 75 лет со дня рождения. Примечательная дата для того, кто в одном из своих многочисленных поэтических образов заявил: «...Я привратник у дверей Науки...». Он всегда помнит тех, кто выводил его на эту каменистую тропу, кто оттачивал его мыследеятельность в учении, обучении, творчестве [ученые И.П. Онуфриенок (ТПУ, г.Томск), А.И.Вулих (Новосибирск, завод №2 »РЕДМЕТ«), проф. Васильев (МТИЛП), проф. Кобозев Н.И. (МГУ), академики Ерофеев Б.В., Корсунский М.И., Ладенко И.С. и, конечно же, проф. С.С.Бацанов, у которого автор 1.5 года учился в аспирантуре по теме: «Действие взрыва на вещество», но затем, правда, защитил диссертацию в рамках круга собственных интересов и даже самостоятельно провёл работу уже в 1965г. по получению керамики сегнетоэлектрических материалов методом взрыва].

К нашему времени это довольно необычный тип ученого. Львиную часть своих публикаций он писал сам, а в остальном со своими сотрудниками помогал им это делать. Ниже приводимый раздел: «*О ретроспективе ссылаемости в диссертациях на работы проф. Кутолина С.А. с сотрудниками*» даже в той её малости, что здесь приводится, позволяет убедиться в широте и научно-ментальной разносторонности проф. Кутолина С.А. *С одной стороны, это работы в области:* химии, физической и физико – органической химии, прикладных разделах технологии в её многообразии, в том числе и микроэлектроники, нанотехнологии (ещё в 60-70-х годах), химической физики горения и взрыва, оптике дисперсных сред, кибернетического моделирования свойств материалов и процессов и пр. , и пр. *С другой стороны, это создание моделей рефлексии творчества и ментальной оснащённости Человека в его быстротекущей жизни:* от онтологии и теории познания, истории философии, социологии управления, педагогики образования, социальной философии и психологии, в том числе, стихосложения и прозы, создания теории интуиции на примере переводов поэзии.

Всякий может убедиться в изложенном здесь материале, анализируя этот скромный перечень «...ретроспективы».

Дипломированный специалист психологии

А.С.Мельцер.

От автора

Периодический закон Д.И.Менделеева, принцип симметрии Кюри, основной принцип квантования систем – принцип суперпозиции, принципы гомологии в неорганической, органической и физико – органической и биофизической химии и, конечно, закон Гесса на классическом примере реакций нейтрализации кислоты щёлочью, как основы законов термодинамики в явном виде – вот основания рассмотрения Природы с позиции синэргизма, а по существу рассмотрения ПРИРОДЫ как МЕТА-ХИМИИ, что и было осуществлено мной в ряде работ.

Не нарушая законов и принципов физики твёрдого тела, тем не менее, можно рассматривать всё многообразие физико – химических систем с позиции мезосостояний (мезоатом, мезобласт и т.п.), т.е. «мезоструктуры» как квантово – флуктуационной модели твёрдого тела (КФМ – ТТ), включая в рассмотрение такой модели материалы в большинстве агрегатных состояний: плёнки, порошки, стекло, керамика, бетон, карбиды, стали и всю физико – органическую химию от лекарственных веществ до одорантов. Возможность такого подхода базируется на решении гипер – геометрического уравнения и следствий из него вытекающих, которые позволяют рассматривать систему «электрон – мезоструктура» в рамках упрощенных моделей описания электронов таких системах как КЛОП и КРЭП.

Первая из этих моделей КЛОП - есть суперпозиция коллективизированных, локализованных, остовных электронов и их поляронных состояний.

Вторая КРЭП – карты распределения электронных полос есть упрощенная форма зонной структуры квазиатома, энергетические кривые которых, будучи представлены полиномами Чебышева для инвариантного, линейного и квадратичного состояния электронов в s, p, d, f полосах есть аргументы для описания квазиатомов всей периодической системы и прогнозирования свойств вещества мезоструктуры и процессов, протекающих в таких средах как квантово – флуктуационных системах.

В этом смысле любая наноструктура есть лишь часть мезоструктуры с вытекающими отсюда физическими и физико – химическими свойствами.

Гипергеометрическое дифференциальное уравнение в модели «хаоса» - «порядка» мезоструктуры физико-химического материаловедения

РЕФЕРАТ: Получено решение основного гипергеометрического дифференциального уравнения (ГГ-ДФУ) в модели «хаоса» – «порядка», в котором совместимы макроскопические состояния (флюктуации) и микроскопические (квантовые) эффекты. Такое уравнение второго рода, решаемое в среде «Mathcad» методом Рунге-Кутты четвертого порядка при заданных граничных условиях, вводимых интерпретацией коэффициентов по аналогии с водородоподобным атомом, позволило количественно установить корреляцию между решением основного дифференциального уравнения ГГ-ДФУ и решением уравнения Шредингера. Коэффициенты корреляции Пирсона для результирующей функции и ее первой производной между ГГ-ДФУ и уравнением Шредингера составляют: 0.994 - 0.997. Показано с относительной ошибкой 4.5%, что численные значения функции Шредингера и численные значения функции распределения Пуассона-Смолуховского близки между собой.

Введение

Категории античной мифологии и философии «хаоса» - «порядка» [Философская энциклопедия,1970.] давно уже стали источником строгого, естественнонаучного описания: в теории вероятности [Колмогоров А.Н., 1986], в физике и теории информации [Хида Т.,1987],физической химии [Кобозев Н.И., 1971. Мезоструктура как любая промежуточная структура: будь то мезоатом, мезобласт, докристаллическая структура, в которой имеет место ближний порядок распределения частиц, а дальний полагается неопределенным по характеру своей упорядоченности, может служить идеальным примером рассмотрения химического дизайна "электрон — мезоструктура", физический характер которой требует уточнения в рамках решения проблемной ситуации, т.е. конкретизации технического задания самого объекта исследования. В этом смысле система "электрон — мезоструктура" и органические, и, в частности, лекарственные, биологические [Ерофеев Б.В., Кутолин С.А., Лосев Ю.П., 1992; Ким А. М.,Кутолин С.А.,1992], кристаллические и докристаллические состояния вещества в твёрдом, жидком и газообразном, плазмохимическом состоянии, поскольку фактором ориентации такой

мезоструктуры является степень её дисперсности. И в этом смысле «наноструктура» есть одно из состояний «мезоструктуры», в которой электрон при взаимодействии с мезоструктурой проявляет себя как квантово – флуктуационное состояние! Вот почему неорганические, органические, биологические объекты физического материаловедения есть объекты системы " электрон - мезоструктура". Объектом физико - математического доказательства таких состояний, в частности, может служить обнаружение аналогии в установлении связи уравнения Шредингера и основного гипергеометрического дифференциального уравнения (ГГ-ДФУ) в модели «хаоса» (флуктуации) и микроскопические (квантовые) эффекты.

Установление количественной корреляции между гипергеометрическим дифференциальным уравнением (ГГ-ДФУ) в модели «хаоса» – «порядка» и решением уравнения Шредингера.

Будем рассматривать некоторую область флюктуирующих (x) и связанных состояний $(1-x)$ составляющих величину, равную: $x(1-x)Y''$. Область скоростей флуктуации частиц, заполняющих уровни и подуровни, будет иметь вид: $[c-x(1+a+b)]Y'$, где: $x(1+a+b)$ — доля флюктуирующих состояний частиц в заданной области флуктуаций x , $[c-x(1+a+b)]$ — доля связанных состояний, $(1+a+b)$ — коэффициент области abY , смысл которого можно уяснить из дальнейшего.

Равновесие между областью abY , состоящей, предположим из незанятых флюктуирующими частицами уровней и подуровней, и областями такой флуктуации частиц, где имеет место распределение их скоростей: $[c-x(1+a+b)]Y'$ и ускорений: $x(1-x)Y''$ должно быть записано как уравнение:

$$x(1-x)Y'' + [c - x(1+a+b)]Y' = abY$$

Полученное дифференциальное уравнение второго рода, основано лишь на представлении модели «хаоса» - «порядка».

Если полученное дифференциальное уравнение действительно является основным уравнением «мезоструктурной химии», т.е. молекулярной химии и химии всего квази - конденсированного состояния вещества, то оно должно быть и основным квантово-химическим уравнением, поскольку объекты химической связи есть коллективизированные и локализованные электроны. Это, во-первых. Во-вторых, указанное уравнение есть квантово-флуктуационное [Кутолин С.А., 1985], поскольку его решение должно приводить к функции распределения Пуассона-

Смолуховского, лежащего в основе расчета свойств как физико – органических, так и неорганических веществ в физическом материаловедении.

Тем самым, уравнение ГГ-ДФУ есть основное уравнение «мезоструктурной химии» и для макромолекулярных состояний, в котором макроскопические состояния (флуктуации) и микроскопические (квантовые) эффекты представляются совместимыми в той же мере, в какой, например, они совместимы в описании химических, физических и механических свойств макромолекул, например, и в полимерах.

Уравнение ГГ-ДФУ содержит параметры: a , b , которые можно интерпретировать как параметры квантово-механические.

Пусть параметр a — означает половину числа пустых мест, занимаемых подуровнями, в которых могли бы оказаться, например, электроны.

Как известно максимальное число подуровней, занимаемых электронами равно: $2(2l+1)$. Тогда для половины пустых мест имеем уравнение соотношения:

$$a = - [2(2l+1)]/2 = -(2l+1)$$

Максимальное число электронов уровня X с главным квантовым числом n как известно есть удвоенный квадрат n , а собственное значение энергии электрона (E), движущегося в поле ядра с зарядом Z равно:

$$E = Z^2/2n^2 = 1/b^2 X$$

Откуда смысл параметра b усматривается из формулы:

$$b = 1/Z$$

То есть, b — есть число, равное вероятности заполнения уровней частицами, например, электронами, численно равное обратной величине заряда ядра.

В этом случае смысл коэффициента $(1+a+b)$ усматривается из следующих преобразований:

$$(1+a+b) = [1+a+1/Z] = [1+Z(a+1)]/Z = i/Z = ib,$$

где i - изопараметрический коэффициент: $i = [1+Z(a+1)]$ - мера распада уровней на подуровни (всегда, естественно, больше единицы), что приводит к соотношению: $(1+a+b) = ib$. Осуществим с помощью среды Mathcad решение уравнения второго рода ГГ-ДФУ методом Рунге-Кутты четвертого порядка, выбрав следующие параметры a , b , c , l , Z : $Z=2$, $l=1$, $a=-3$, $b=0.5$, $c=0$.

Полученное дифференциальное уравнение «хаоса-порядка» ГГ-ДФУ есть обобщенное уравнение, частным случаем которого при заданных условиях

параметров является, например, известное уравнение Шредингера и Уиттекера, а уравнение Пуассона-Смолуховского инвариантно относительно расчетов по уравнению Шредингера.

Такой результат не является случайным. Он свидетельствует о квантово-флюктуационной природе обобщенного уравнения ГГ-ДФУ.

Любопытно отметить, что с иных позиций [Кобозев Н.И., 1961] отмечалась аналогия между радиальной функцией Шредингера и функцией распределения Пуассона-Смолуховского, а уже [Menzel D.H., 1964, формулы 19,28] показал, что обобщенный радиальный интеграл водородо-подобной функции в пределах от нуля до бесконечности инвариантен функции Пуассона-Смолуховского.

В работе [Тарасов В.Ф., Чанышев СМ., 1970] было показано, что уравнение Шредингера для водородоподобного атома может быть выражено конфлюэнтными гипергеометрическими функциями, дифференциальное уравнение описания которых есть уравнение гипергеометрическое, в точности совпадающее с полученным уравнением ГГ-ДФУ, которое как следует из предлагаемого материала, получено из совершенно других соображений и касается квантово-флюктуационной природы «мезоструктурной химии» вообще..

Ниже приводятся выкладки и расчеты иллюстрирующие высказанные

Параметры : a, b, c, l, z , где : $l = 1, z = 2$

$h = 0.05$ шаг в изменениях

предположения: $c = 0, a = -(2 - l + 1), b = 1/z$

$N=6$ -число шагов.

$$F(x, y, z) = \frac{1}{x(1-x)} \cdot (a \cdot b \cdot y + z(x(a+b+1) - c))$$

Уравнение $\frac{d^2Y}{dx^2} = F(x, y, z)$, где: $z = \frac{dY}{dx}$, $z = Y'$; $y = Y$

$$K1(x, y, z) = h \cdot F(x, y, z)$$

$$k2(x, y, z) = h \cdot F\left[x + \frac{h}{2}, y + h \cdot \frac{K1(x, y, h)}{8}, z + \frac{K1(x, y, z)}{2}\right]$$

$$K3(x, y, z) = h \cdot F\left[x + \frac{h}{2}, y + h \cdot \frac{z}{2} + h \cdot \frac{K1(x, y, z)}{8}, z + \frac{K2(x, y, z)}{2}\right]$$

$$K4(x, y, z) = h \cdot F\left[x + h, y + h \cdot z + h \cdot \frac{K3(x, y, z)}{2}, z + K3(x, y, z)\right]$$

$$K(x, y, z) = \frac{K1(x, y, z) + K2(x, y, z) + k3(x, y, z)}{6}$$

$$S(x, y, z) = \frac{K1(x, y, z) + 2K2(x, y, z) + 2K3(x, y, z) + k4(x, y, z)}{6}$$

$i = 0 \dots N-1$ - задание цикла

начальные условия.

$$\begin{bmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.5 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} x_{i+1} \\ y_{i+1} \\ z_{i+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_i + h \\ y_i + h(z_i + K(x_i, y_i, z_i)) \\ z_i + S(x_i, y_i, z_i) \end{bmatrix} \text{ - итерационные уравнения}$$

Результаты расчёта:

$$x = \begin{bmatrix} 0.5 \\ 0.55 \\ 0.6 \\ 0.65 \\ 0.7 \\ 0.75 \\ 0.8 \end{bmatrix} \quad z = \begin{bmatrix} 1 \\ 0.57 \\ 0.182 \\ -0.158 \\ -0.446 \\ -0.678 \\ -0.849 \end{bmatrix} \quad y = \begin{bmatrix} 1 \\ 1.039 \\ 1.058 \\ 1.058 \\ 1.043 \\ 1.014 \\ 0.976 \end{bmatrix}$$

ZG = z YG = Y

Решение уравнения Шредингера методом Рунге-Кутты четвертого порядка при условиях, например: $Z=2$, $n=2$, $l=-1$, при шаге $h=0.05$; числе шагов: $N=6$. Энергия боровской орбиты принимается равной:

$$E = -Z^2 / 2n^2, \text{ тогда}$$

Уравнение Шредингера имеет вид:

$$F(x, y, z) = \frac{-2}{x} \cdot z - 2\left(E + \frac{Z}{x} - 1 \cdot \frac{1+1}{2x^2}\right)y$$

И при задании одинакового цикла, начальных условий и уравнений итерации получаем следующие результаты расчёта:

$$x = \begin{bmatrix} 0.5 \\ 0.55 \\ 0.6 \\ 0.7 \\ 0.75 \\ 0.8 \end{bmatrix} \quad SHZ = \begin{bmatrix} 1 \\ 0.518 \\ 0.149 \\ -0.136 \\ -0.357 \\ -0.529 \\ -0.661 \end{bmatrix} \quad SH = \begin{bmatrix} 1 \\ 1.037 \\ 1.054 \\ 1.054 \\ 1.041 \\ 1.019 \\ 0.989 \end{bmatrix} \quad SH, SHZ$$

Значение функции Шредингера и ее первой производной при значениях параметров: $l=-1, Z=2, n=2$. Значения функции линейной корреляции между результатом расчета по основному уравнению(1) и решением уравнения Шредингера соответственно равно: $\text{corr}(YG, SH) = 0.994$; $\text{corr}(ZG, SHZ) = 0.997$. Уравнение Пуассона-Смолуховского есть функция F:

$$F = \frac{x_i^{(n-1)}}{n!} \cdot \exp(-x_i)$$

Будем полагать, что решение основного уравнения ГГ-ДФУ в форме Y и величины F для численных решений числом i есть величины C от i:

$$C_i = Y_i / F_i$$

Тогда для среднего значения величины ϕ получаем решения для i случаев в форме величин AY:

$$\phi = \sum i / 6$$

$$Ay_i = \phi \cdot F_i ; SH=Y$$

$$A_y = \begin{bmatrix} 0.947 \\ 0.991 \\ 1.029 \\ 1.06 \\ 1.086 \\ 1.107 \end{bmatrix} \quad SH = \begin{bmatrix} 1 \\ 1.037 \\ 1.054 \\ 1.054 \\ 1.041 \\ 1.019 \\ 0.989 \end{bmatrix} \quad (A_y \pm 0.045) = \begin{bmatrix} 0.992 \\ 1.036 \\ 1.074 \\ 1.105 \\ 1.131 \\ 1.152 \end{bmatrix}$$

Результаты расчета с очевидностью показывают, что расчеты функции по уравнению Шредингера инвариантны значениям величин, получаемых при расчете по уравнению Пуассона – Смолуховского. Расходимость между величинами A_y , SH лежит в пределах 4.5% относительной ошибки!

ЛИТЕРАТУРА

- Menzel D.H. *Rev.of Modern Physics*, 1964. vol.36. №2. p.613-617.
- Ерофеев Б.В., Кутолин С.А., Лосев Ю.П. и др. *ДАН*, 1992, т.325, №1-4, с.88-92; с.314-320; с.518-521; с.767-771.
- Ким А.М., Кутолин С.А. *Теория КЛОП и компьютерное моделирование свойств органических соединений*. Новосибирск: НГПУ, 1992
- Кобозев Н.И. *Вестник МГУ, сер.хим.*, 1961. №4. с.70-78.
- Кобозев Н.И. *Избранные труды*. М.:МГУ, 1978. с.237-249.
- Кобозев Н.И. *Исследования в области термодинамики процессов информации и мышления*. М.:МГУ, 1971. 195с.
- Колмогоров А.Н. *Теория вероятности и математическая статистика. К теории броуновского движения*. М.:Наука, 1986. с.168-170
- Кутолин С.А. *Квантово-флюктуационная модель строения тугоплавких соединений// Сб. Теория и электронное строение тугоплавких соединений*. Киев: Наукова Думка, 1985. с.36-49
- Тарасов В.Ф., Чанышев С.М. *Известия АН КазССР*, 1970. №6. с.50.
- Философская энциклопедия*. М.:ИСЭ, 1970. Т5. с.430-431.
- Хида Т. *Броуновское движение*. М.:Наука, 1987. 304с.

Квазиатомные модели КЛОП и КРЭП в мезоструктуре физико-химического материаловедения конструкционных свойств сталей

РЕФЕРАТ: В работе представлены новые теоретические и экспериментальные результаты в области исследования методом компьютерного моделирования свойств конструкционных сталей. Построены модели растворимости в железе элементов на основе их квазиатомного электронного строения и теоретически предсказаны параметры растворимости. На основании построенных моделей рассчитываются такие механические свойства сталей как предел прочности, предел текучести, твердость, относительное удлинение, относительное сужение, ударная вязкость. Ранее опубликованная интегрированная вычислительная среда USMO (см. Монографию: С.А. Кутолин, В.И. Котюков, Г.М. Писиченко "Кибернети-чесике модели в материаловедении" Новосибирск: Chem. Lab. NCD, 1996. 232 С.) является прекрасным пособием для проведения необходимых расчетов на персональной ЭВМ с использованием результатов настоящей монографии для прогностических анализов в области конструирования свойств сталей с заранее заданными свойствами перед проведением дорогостоящих натуральных экспериментов.

Квазиатомные модели КЛОП и КРЭП

Под квазиатомной моделью вещества понимается такое конденсированное состояние (жидкое или твердое), которое составлено из квазиатомов, т.е. по существу квазичастиц, представляющих такую суперпозицию частиц, что распределение квазичастиц по импульсам совпадает с распределением в идеальном газе. Таким образом, квазиатом представляет собой атом, окруженный облаком других атомов. В этом смысле конфигурационная модель вещества (КМВ), развитая Г.В. Самсоновым применительно к пониманию квазиатома, представляет собой устойчивую конфигурацию электронов, возникшую в суперпозиции s , p , d , f — электронов. Такая модель уже по существу содержит приближение слабой и

сильной кулоновской внутриатомной корреляции, понимает твердое тело как суперпозицию атомной и зонной модели вещества. Эта модель в квантово-механическом понимании вводит при решении уравнения Шредингера для такой конфигурационной системы гамильтониан Хаббарда, удовлетворяющий интерполяционной теории, в которой проявляются в качестве конечных результатов одноэлектронно-зонная и атомная модель вещества.

В отличие от квантово-механического подхода метод приближения случайных фаз для квазичастиц классифицирует состояние электронного газа по плотности, рассматривая систему основных, коллективизированных и локализованных состояний (КЛЮ) как совокупность состояний, где плотность электронов n определяется как функция безразмерного параметра r_s , измеренного в боровских радиусах d_0

$$\frac{1}{n} (\text{см}^3/\text{электрон}) = \frac{4}{3} \pi (r_s \cdot d_0)^3 \quad (1)$$

Статистическая модель (КЛЮ) М.И. Корсунского с учетом поляронных p -состояний, т. е. состояний, в которых принимают участие состояния типа валентный электрон-фонон, т.е. электрон — колебательные состояния конденсированной системы, позволили вычислить энергию основного состояния квазиатомов и модели КЛЮП:

$$E_0 = \frac{2,21}{r_s^2} N_{\bar{e}}^{5/3} - \frac{0,916}{r_s} N_{\bar{e}}^{1/3} + 0,62 N_{\bar{e}}^{4/3} \ln r_s +$$

$$+ \frac{1,79}{r_s} (z - N_{\bar{e}})^{4/3} + \frac{2,66}{r_s^{3/2}} (z - N_{\bar{e}})^{3/2} + (z - N_{\bar{e}}) \left[\frac{a^2}{r_s^2} + \frac{b^2}{r_s^{5/2}} \right], \quad (2)$$

где z — общее число электронов, равное заряду атома; N_k — число локализованных электронов; $(z - N_k)$ — число локализованных электронов.

Тогда, по крайней мере, основные значения E_0 соответствуют самой интересной, промежуточной области реальных металлов ($r_s = 1,8 + 5,6$). И, соответственно, металлоподобным фазам и легированным сталям. При этом коэффициенты a , b принимают значения в КЛО соответственно 1,79 и 2,66, а модели КЛОП принимаются равными трем.

Укажем, что развитие модели КЛОП как статистического приближения квазиатомной модели вещества имеет свое продолжение в рамках стандартных состояний (КЛОПС) и упругих смещений в твердом теле (КЛОПУС), развитых в последнее время. С другой стороны, в квантовой механической системе взаимодействия квазичастиц в области поверхности Ферми укажем, что для электронов в металлоподобных фазах и сплавах разрыв непрерывности вблизи $|k| = k_F$ существует с точностью до 10^{-4} эВ(!), а скачок функции распределения по импульсам существует и в системе с взаимодействием, однако при этом величина скачка меньше 1, а этот важный теоретический вывод позволяет, используя представления одноэлектронного приближения, строить карты распределения энергии E валентных электронов для квазиатомов конденсированной системы в форме зависимостей $E(k)$ как для металлов, их сплавов, так и карбидов (рис. 1 а-в), используя в качестве приближения обычный потенциал Томаса-Ферми, но заменяя его в практических расчетах такими значениями эффективных потенциалов, которые бы для глуболежащих уровней карты распределения электронных полос были равны или близки их потенциалам ионизации, а для уровней и подуровней электронных полос описывались бы псевдокулоновским потенциалом типа потенциала Слейтера:

$$V_{\text{эфф}}(r) \cong \frac{e^2}{r} e^{-\lambda r},$$

где λ , см^{-1} , — экранированный потенциал.

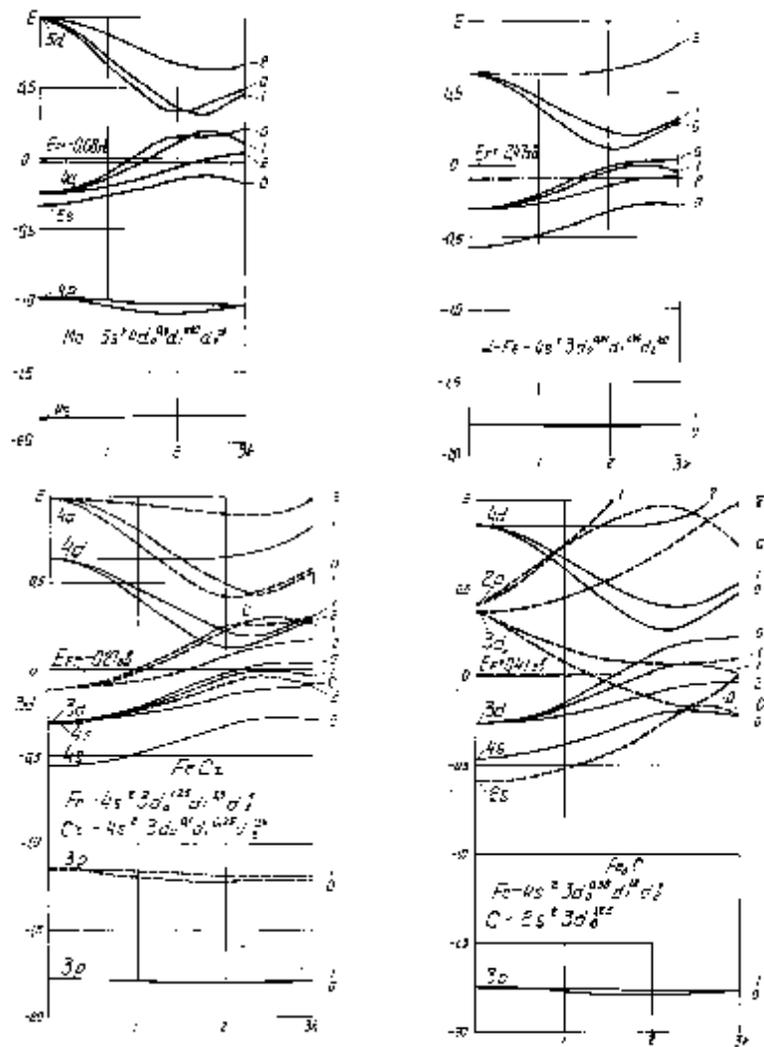


Рис. 1 а-в. Карты(КРЭП) распределения энергии (E) валентных электронов в а.е.м.

(1 аем = 27,2 эВ) в зависимости от квазиимпульса K для металла (Mo, Fe) (а), сплава состава $FeCr$ (б) и карбида железа состава Fe_3C (в).

Сплошные линии металлов Mo, Fe ; пунктирные — хрома, углерода; магнитные числа подуровней 0, 1, 2 проставлены с правой стороны.

Таблица 1

Энергия Ферми (E_f), число электронов в полосе, ширина полосы и плотность $n(E)$ состояний в сплавах железа (Fe) с sp -элементами (Ξ) [6]

Состав	Число электронов				Ширина spd -полосы, эВ	$n(E)$, эВ ⁻¹			E_f
	Fe	d	s	$p(d)$		Fe	Ξ	Σ	
FeAl	2	7	2	0	19,3	0,53	0,13	0,57	-2,18
Fe ₃ C	2	6,35	2	1,65	16,3	0,65	0,22	0,73	0,41
Fe ₃ Si	2	6,20	2	1,80	17,1	0,67	0,22	0,70	-0,28
FeSi	2	6,40	2	1,60	16,32	0,58	0,22	0,74	-1,36
FeSi ₂	2	6,06	2	1,94	17,68	0,64	0,22	0,68	-2,58
Fe ₃ Sn	2	6,4	2	1,6	17,4	0,69	0,21	0,69	-1,9
FeSn	2	6,4	2	1,6	15,0	0,81	0,24	0,80	-1,6
Fe ₄ N	2	3,57	2	5,43	18,77	0,56	0,40	0,69	0,27
Fe ₃ P	2	7,5	2	1,5	15,23	0,67	0,23	0,85	-1,09
Fe ₂ P	2	10	1	0	17,95	0,72	0,15	0,72	2,7

Однако, для изоэнергетических состояний пар электронов, вырожденных по спину, т.е. варьонов, для расчета волновой функции многоэлектронных атомов постоянные экранирования λ , возможные для соответствующих оболочек и подоболочек атомов элементов, могут быть вычислены из теории флуктуаций и таким образом, не только состояния близкие к поверхности Ферми в квазиатомной конденсированной среде, но и сами энергетические состояния в упрощенной модели (рис. 1 а-в) могут быть уточнены в рамках квантово-флуктуационной модели строения тугоплавких соединений в том числе и такие состояния, которые относятся к структуре и энергетике центров дефектообразования. Термодинамические свойства и распределение электронных полос в карбидах d -переходных металлов удачно интерпретируются в рамках модели КваМВ.

Рис. 1 и табл. 1 позволяют сделать некоторые общие замечания относительно электронного строения d -металлов и сплавов железа с sp -элементами в зависимости от их положения в периодической системе элементов. Прежде всего следует отметить, что в большинстве случаев действительное число электронов на подуровнях атомов конденсированной среды оказывается дробным, а положение занятых и свободных уровней отличается не только от положения уровней и числа электронов на них для атомов в свободном

состоянии, но и для однородных атомов, находящихся в конденсированном состоянии. Все валентные электроны металлов находятся в s - и d -полосах, а p -электроны атомов углерода переходят в d -полосу. Однако, несмотря на формальное название d -полосы, большая часть электронов в ней находятся в p -состояниях, так как с увеличением значений квазиимпульса (d_0 - и d_1 - ветви стремятся занять низкоэнергетическую часть d -полосы атомов углерода.

Для большинства карбидов характерно заполнение электронами d -полосы атомов металла за счет перехода валентных электронов от атомов углерода. Таким образом последние являются донорами, а d -полоса атомов металла обладает акцепторными свойствами. Исключением являются атомы титана и ванадия, которые в отличие от всех других d -металлов инжектируют большую часть s - и d -валентных электронов в d -полосу атомов углерода. Просматривается также определенная закономерность в изменении акцепторных свойств и в зависимости от атомного номера и каждом ряду периодической системы. Так, например, если атомы титана и ванадия являются донорами электронов, то следующие за ними цирконий и ниобий уже захватывают из d -полосы атомов углерода 0,54 и 1,72 электрона соответственно. Еще большими акцепторными свойствами обладают гафний и тантал. Такая же закономерность наблюдается и для металлов других групп, переход валентных электронов от атомов металла к атомам углерода следует рассматривать как увеличение электронной плотности в окрестностях либо атомов металла, либо атомов углерода карбида. Общая ширина spd -полосы карбидов уменьшается с увеличением атомного номера в каждом ряду, соответственно увеличивается плотность состояний — $n(E)/\text{эВ}$ — в окрестностях атомов металла и уменьшается вблизи атомов углерода. Под плотностью состояний $(E)/\text{эВ}$ понимается число электронов, приходящихся на один электрон-вольт ширины валентной полосы, а ширина последней отсчитана от дна полосы до уровня Ферми может служить мерой энергии Ферми карбидов.

Следует ожидать, что энергия связи $Me-Me$ и $C-C$, и $Me-C$ в карбидах также определяется плотностью состояний, рассчитанных отдельно для атомов металла и атомов углерода. Как правило, плотность состояний для атомов металла в ряду повышается с увеличением атомного номера.

Соответственно и энергия связи между металлическими атомами в карбидах должна расти. Для *sp*-элементов углерода, кремния и олова установлена обратная зависимость, т.е. увеличение плотности состояний сопровождается уменьшением энергии межатомной связи. Объясняется это тем, что у *d*-металлов наибольшая плотность состояний приходится на верхний край полосы, а у *sp*-элементов, а том числе и для углерода, наибольшая плотность *s* и *d(p)* состояний находится на дне энергетической зоны. Поэтому у карбидов IV и V групп по мере увеличения атомного номера следует ожидать увеличение энергии связи как между атомами металла, так и между атомами углерода и уменьшение энергии связи между разнородными атомами.

Энергия атомизации карбидов определяется по уравнению:

$$\Omega = \Delta H^{\circ}_{MeC(298)} - \Delta H^{\circ}_{Me(298)} - \Delta H^{\circ}_{C(298)}$$

где $\Delta H^{\circ}_{MeC(298)}$ — теплота образования карбидов из элементов; $\Delta H^{\circ}_{Me(298)}$ — теплота сублимации металла; $\Delta H^{\circ}_{C(298)}$ — теплота сублимации графита.

Энергия связи *Me–Me* — как составную часть энергии атомизации можно определить по плотности состояний, приходящейся в карбидах на *s* и *d*-полосы металла. При этом предполагается прямая зависимость величины энергии связи *Me–Me* от плотности состояний. Например, энергия межатомной связи в металлическом титане равна 112 ккал/г-атом, а рассчитанная плотность состояний для него составляет 0,46 эл/эВ. В монокарбиде титана плотность состояний, приходящаяся на атом титана, составляет 0,24 эл/эВ и, соответственно, энергия связи *Ti–Ti* в карбиде будет равна 59 ккал/г-атом. Подобным путем рассчитана энергия связи *C–C*, однако в последнем случае принималась обратная зависимость энергии связи от плотности состояний, приходящейся в карбиде на *sd(p)*-полосу углерода. Соответственно энергия связи *Me–C* представляет собой разницу между энергией атомизации и суммой энергий связей *Me–Me* и *C–C*.

В табл. 2-3 приведена рассчитанные по настоящей методике величины энергии связи *Me–Me*, *C–C* и *Me–C*, *Fe–Э*, *Э–Э*, *Fe–Fe*, удовлетворительно согласующиеся с известными экспериментальными данными о свойствах карбидов и соединении железа с *sp*-элементами. Видно, что карбиды Co_2C , Co_3C и Ni_3C имеет отрицательные значения энергии связи *Me–C*. Это свидетельствует о невозможности

образования карбидов кобальта и никеля в стандартных условиях. Нестабильным соединением являются и карбид железа, у которого энергия связи Fe–C хотя и имеет положительное значение, однако по величине она значительно отличается от энергии связи Me–C, рассчитанной для других карбидов. Учитывая сравнительно высокие значения энергии связи Me–C для карбидов титана и ванадия, следует предположить существование у них ковалентной связи между разнородными атомами, что подтверждается экспериментально высокими значениями электросо-противления и твердости и пониженными значениями модуля нормальной упругости по сравнению с этими характеристиками для карбидов гафния, титана и других металлов.

Развитый подход к построению квазиатомной модели вещества (КваМВ) позволяет не только количественно оценить энергию химического взаимодействия между атомами в карбидных фазах, но и рассчитать степень ионности (i), ковалентности (q) и металличности (η), где

$$i + q + \eta = 1$$

$$\text{где } i = \frac{E_{\text{н.а.}}(\text{Me}-\text{C})}{\Omega}; \quad q = \frac{E_{\text{н.а.}}(\text{C}-\text{C})}{\Omega}; \quad \eta = \frac{E_{\text{н.а.}}(\text{Me}-\text{Me})}{\Omega}.$$

Таблица 2

Энергия связи ($E_{\text{св}}$) Me–Me, C–C, Me–C
в карбидах d -переходных металлов

Карбид	$E_{\text{св}}$ Me–Me, ккал/моль	$E_{\text{св}}$ C–C, ккал/моль	Ω карбида; ккал/моль	$E_{\text{св}}$ Me–C, ккал/моль	η
TiC	59	75	328	194	0,18
ZrC	178	122	364	64	0,49
HfC	207	180	400	13	0,52
VC	91	85	336	160	0,27
NbC	171	145	394	78	0,43
TaC	154	200	395	39	0,39
V ₂ C	62	77	340	201	0,18
Nb ₂ C	224	115	363	24	0,62
Ta ₂ C	195	190	400	15	0,49
MoC	175	150	380	56	0,46
WC	112	200	382	70	0,29
Cr ₇ C ₃	99	170	283	14	0,35
Mo ₂ C	234	145	427	48	0,55

Таблица 3

Энергия связи ($E_{св}$) Э–Э, Fe–Fe, Fe–Э
в соединениях железа с sp -элементами

	Ω энергия атомизации; ккал/моль	Энергия связи в ккал/моль			η
		Fe–Fe	Э–Э	Fe–Э	
FeAl	180	83	38	59	0,21
Fe ₃ C	263,7	101	160	2,7	0,61
Fe ₃ Si	215	105	76	44	0,35
FeSi	227	91	75	61	0,33
FeSi ₂	227	100	76	51	0,34
Fe ₃ Sn	182	107	38	37	0,21
FeSn	192	127	45	20	0,23
Fe ₄ N	216	88	110	18	0,51
Fe ₃ P	218,2	105	51	63	0,23

Исследование природы химического взаимодействия рентгеноэмиссионными методами в сплавах и сопоставление этих результатов с расчетами, производимыми по картам распределения энергии валентных электронов в приближении КваМв, позволило в натурном эксперименте убедиться в необходимости и достаточности моделируемых представлений конденсированной среды в приближении квази-атомного строения карбидов и сплавов [6, 7].

Представление химической среды, в которой взаимодействие между электронами валентной полосы рассматривается как взаимодействие коллективизированных, локализованных и поляронных состояний электронов, позволило представить элементы в виде упрощенных зонных структур (карт распределения), а карты распределения электронных полос (рис. 1) представляют собой зависимости энергии E валентных электронов от величины квазиимпульса $E(k)$ при значениях главного ($n = 1, 2, 3, \dots$), орбитального ($l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$) и магнитного $m = 0, 1, 2, 3$) квантовых чисел (рис. 1). Благодаря m -расщеплению p -полоса разделяется на p_0, p_1, p_{-1} ; d -полоса на $d_0, d_1, d_2, d_{-1}, d_{-2}$ -подполосы. В силу симметрии рассматриваются только положительные значения l .

Кривые $E(k)$ (рис. 1) рассчитаны вплоть до значения

$$k_{\max} = 4 \left(\frac{3}{4} \right)^{2/3} = 2,418 \quad (3)$$

в интервале значений энергий от $E_{\min} = 1,0$ а.е. $E_{\max} = 20$ а.е. (1 а.е. = 27,23 эВ)

Полученные зависимости энергии валентных электронов от величины квазиимпульса $E(k)$ [3–5] раскладывали в ряд по полиномам Чебышева и ограничивались квадратичным членом. Для этого энергия основного состояния электронов для дальнейших расчетов на ЭВМ задавалась рядом

$$E(k) = b_1 P_0(k) + b_2 P_1(k) + b_3 P_2(k) \quad (4)$$

где $P_0(k)$, $P_1(k)$, $P_2(k)$ — полином Чебышева, отражающие инвариантное, линейное и квадратичное изменение s , p_0 , p_1 , d_0 , d_1 , d_2 — валентных полос элемента;

$$P_0(k) = 1$$

$$P_1(k) = (k - 7) \quad (5)$$

$$P_2(k) = (k^2 - 14k + 35)$$

b_1 , b_2 , b_3 — коэффициенты при соответствующих полиномах Чебышева.

Таким образом, каждая кривая изменения энергии валентной полосы от величины квазиимпульса представлялась тремя коэффициентами X_1 , X_2 , X_3 , отображающими инвариантное, линейное и квадратичное ее изменение. Распределение валентных электронов переходных металлов, имеющих s , d_0 , d_1 , d_2 -валентные полосы, представлялось двенадцатью коэффициентами Чебышева X_1 – X_{12} соответствующими четырем триадам коэффициентов b_1 , b_2 , b_3 . Для описания полосной структуры p -элементов, имеющих s , p_0 , p_1 -валентные полосы, требовалось девять коэффициентов (X_{10} , X_{11} и X_{12} — коэффициенты принимались равными нулю).

Коэффициенты рассчитывались исходя из значений функций $E(k)$, взятых в 13 различных точках в интервале изменения квазиимпульса $0 < k < k_{\max}$. Все расчеты производились на ЭВМ.

Использование коэффициентов Чебышева позволяет по уравнению (4) вычислить энергию валентной полосы электронов для соответствующих элементов, применение метода компьютерного моделирования, с использованием коэффициентов Чебышева и значения энергии Ферми (табл. 4), дает возможность установить связь между физико-химическими свойствами сплавов и электронным строением легирующих элементов в форме линейных (9) или дискриминантных зависимостей по классам А, Б, В, Г, позволяющих количественно вычислять свойства (С): температуру превращения элемента в сплаве метасистем начальных участков, предельную растворимость элемента (ат. %) в твердой (α), жидкой (β) фазе.

$$C_{\text{теор}} = \sum \alpha_j X_j + B \quad (6)$$

$S_{\text{теор}}$ — теоретически рассчитываемое свойство; X_i — коэффициенты Чебышева легирующего компонента сплава; B — постоянный член.

Таблица 4

Численные значения коэффициентов Чебышева и энергии Ферми легирующих элементов 2–5

Элемент	Уровень Ферми; E_F , эВ	Значения коэффициентов Чебышева			Уровень валентности полос
		b_1	b_2	b_3	
Ñ	4,35	-0,343	0,065	-0,016	s
		0,140	-0,029	0,008	p_0
		0,254	-0,047	0,011	p_1
Mn	-10,60	-0,311	0,058	-0,014	s
		-0,044	0,010	-0,003	d_0
		-0,031	0,008	-0,003	d_1
		-0,082	0,016	-0,004	d_2

Продолжение табл. 4

Элемент	Уровень Ферми; E_F , эВ	Значения коэффициентов Чебышева			Уровень валентности полос
		b_1	b_2	b_3	
V	2,04	-0,134	0,025	-0,006	s
		0,103	-0,014	0,001	d_0
		0,109	-0,014	0,001	d_1
		0,028	-0,001	-0,001	d_2
Ti	2,58	-0,091	-0,018	-0,005	s
		0,129	-0,019	0,002	d_0
		0,165	-0,025	0,003	d_1
		0,091	-0,013	0,001	d_2
Nb	-0,54	0,162	0,030	-0,007	s
		0,043	-0,003	-0,001	d_0
		0,029	0,000	-0,001	d_1
		-0,063	0,014	-0,004	d_2

В табл. 5 приведены результаты компьютерного моделирования (S) сплавов на основе железа: α , β , T_n как функции необходимого и достаточного числа коэффициентов Чебышева X_i . При этом как показывает анализ высокие значения коэффициентов корреляции свидетельствуют о функциональной зависимости между искомым свойством и электронным строением легирующих квазиатомов компонентов в пределах класса легирующих элементов: A — ферритизаторов; B — аустенизаторов; B — перлитизаторов и т.д.

Таблица 5

Влияние электронного строения квазиатомов
на растворимость элементов в мезоструктуре железа

Класс элементов по [2]	Уравнение связи	Коэффициент корреляции модели
А	$T_{\Pi} = (1258,9 + 813,3 X_4 - 33979,3 X_9 - 27809,1 X_{12} + 57,0 X_9)$ $\alpha = (79,53 + 1684,98 X_3 - 148,11 X_4 + 2518,77 X_8 + 548,02 X_{10})$ $\beta = (43,14 - 1122,74 X_{11} - 5,875 X_{13})$	0,99 0,98 0,97
Б	$T_{\Pi} = (1458,1 + 22034,46 X_9 - 24330,39 X_{12} + 27809 X_{12} + 1,517 X_{13})$ $\alpha = (20,75 + 194,02 X_{12} + 0,981 X_{13})$ $\beta = (25,06 + 358,14 X_{12} + 0,982 X_{13})$	0,99 0,87 0,87
В	$T_{\Pi} = (1362,9 + 83989,8 X_6 - 81468,9 X_9)$ $\alpha = (17,64 + 1740,93 X_3 - 7500,69 X_6 + 7724,24 X_9 - 2,877 X_{13})$ $\beta = (9,90 - 7756,56 X_6 + 9608,57 X_9 - 84,69 X_{10})$	0,68 0,94 0,85
Г	$T_{\Pi} = (1291,2 + 1494,59 X_4 - 36532,59 X_{12})$ $\alpha = (-2,05 - 3571,50 X_6 - 652,56 X_8)$ $\beta = (14,48 + 57,35 X_{10} - 2,79 X_{13})$	0,92 0,97 0,99

Таблица 6

Экспериментальные [2] и расчетные значения
параметров растворимости элементов в железе

Класс	Элемент	Температура превращения; T_{Π} , С		Предельная растворимость в жидкой фазе; α , % ат		Предельная растворимость в твердой фазе; β , % ат	
		эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.
	Al	1232	1241	53,0	52,1	59,0	47,1
	Si	1250	1250	20,0	19,8	25,0	33,6
	V	1468	1453	33,0	34,2	33,0	32,3
А	Cr	1507	1472	23,0	26,8	23,0	26,8
	Zn	708	778	43,0	42,5	90,0	92,7
	Mo	1445	1495	24,0	19,8	24,0	21,3
	W	1540	1532	14,0	14,7	12,0	12,2
	Mn	1473	1473	9,6	9,6	13,0	13,2
	Co	1499	1502	16,5	13,2	19,5	15,3
	Ni	1512	1507	3,8	8,2	5,2	9,5

О инновации материала исследований.

Получены модели, позволяющие с позиции электронного строения теории КЛОП и КРЭП разделить элементы на классы

по растворимости в мезоструктуре железа. Согласно оценкам, разделение элементов зависит от положения энергии уровня Ферми (X_{13}) и перераспределение электронов между s , d , d_0 и d_2 -валентными состояниями электронов (коэффициенты X_1 , X_5 и X_{12}). Погрешность построений модели не ниже 20% отн. Методом компьютерного моделирования получены уравнения, позволяющие рассчитывать и прогнозировать параметры растворимости элементов в железе. Предельные растворимости элементов в железе в жидкой (α) и твердой фазе (β) в каждом классе по разному зависят от распределения валентных электронов.

Полученные уравнения позволяют рассчитывать и прогнозировать численные значения предельных растворимостей элементов в железе с относительной погрешностью в пределах 25%. Это вполне приемлемая точность, учитывая сложность постановки задачи.

Результаты настоящих теоретических исследований использованы при решении конкретных практических разработок (см., например, «Повышение работоспособности и ресурса пары трения "тормозной диск - колодка"»: тема диссертации и автореферата по специальности ВАК 05.16.01, Тольятти, 2004г., кандидат технических наук Болдырев, Денис Алексеевич; «Комбинированное влияние технологических параметров модифицирования и микролегирования на структуру и свойства конструкционных чугунов» тема диссертации и автореферата по специальности ВАК 05.16.01, Москва, 2009г., доктор технических наук Болдырев, Денис Алексеевич)

ЛИТЕРАТУРА

1. Кутолин С.А., Кутолин В.А. Структурно-теплофизическая теория вязкости магматических расплавов. Прапринт №15. Новосибирск: ИГГ СО АН СССР, 1988. 31 С.
2. Гуляев Б.Б. Синтез сплавов. М.: Металлургия, 1984. 158 С.
3. Кутолин С.А., Козик В.В., Мулер П.Б., Шахгусейнов Т.Ф., Третьякова Г.С., Фролов Ю.А. Карбидные фазы и литейные стали. Моделирование, статистическая достоверность, механизмы флуктуации дефектов и физико-химические свойства. / Томск: ТГУ, 1986. 60 С. Деп в Черметинформации 20.02.87, № Зд/3939.

4. Кутолин С.А., Чернобровкин Д.И. Пленочное материаловедение редкоземельных соединений. М: Металлургия, 1981. 178 С.

5. Кутолин С.А., Нейч А.И. Физическая химия цветного стекла. М.: Стройиздат, 1988. 284 С.

6. Ващуков И.А., Кутолин С.А. Распределение электронных полос в соединениях железа с sr -элементами // Изв. Вузов. Сер. Черная металлургия. 1979. Т. 1, С. 104–107.

7. Дутчак Я.И., Кутолин С.А., Ващуков И.А. и др. Исследование природы химвзаимодействий в сплавах // Металлофизика. 1975. Вып. 75. С. 114–120.

8. Котюков В.И. Методы построения многофакторных кусочно-линейных моделей объектов управления: Автореф. на соиск. уч. степени д-ра техн. наук. Томск, ТПИ, 1987. 38 С.

9. Кутолин С.А., Котюков В.И. Прогнозирование на ЭВМ типа кристаллической структуры бинарных тугоплавких соединений на основании состава и электронного строения их компонентов // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53, №10. С. 2446–2450.

10. Кутолин С.А., Котюков В.И. Прогнозирование на ЭВМ типа реакции кристаллизации бинарных соединений на основании электронного строения компонентов // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53, №5. С. 1083–1087.

Квантовые ансамбли мезоструктуры в физико- химическом материаловедении

РЕФЕРАТ: Метахимия — эвристическое пространство, где *искомое количество есть функция качественно—структурных превращений*, позволяющих выстраивать инновационные научно-технологические решения, фактическое воплощение которых в технике есть рефлексия естество-знания путем овеществления фантазии в науке и технике.

В рамках "метахимического метода" показана возможность построения химического дизайна как проекта системы "электрон—мезоструктура" применительно к физико – химическому материаловедению и использованию этих результатов в технике.

Каноническое уравнение квантовых ансамблей в мезоструктуре физико-химических систем

Рассматривая квантово-флюктуационные физико-химические процессы как формы броуновского движения с функцией распределения P любых частиц сортов i, j , общее число которых ω , запишем уравнение Фоккера–

Планка для координат φ_i, φ_j и времени t в соответствии с работами [Колмогорова А.Н., 1986]:

$$\frac{\partial P_{ik}}{\partial t} = TP_i + \sum A_{ik} \frac{\partial P_{ik}}{\partial \varphi_i} + \sum_i \sum_j B^{ik}(y) \frac{\partial^2 P_{ik}}{\partial \varphi_i \partial \varphi_j}$$

где T – инвариант.

Кинетический анализ квантово-флюктуационных физико-химических процессов для концентрации n_i, n_j любых частиц сортов i, j , общее число которых равно ω для любого числа сортов частиц записывается в форме уравнения [Васильева С.С., 1955]:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = U_i + \sum_j a_{ij} n_j + D_i \Delta n_i$$

где a_{ij} – коэффициент, выражающий обобщенную константу скорости распределения квантово-флюктуационных частиц сорта j , в результате

чего появляется сорта i ; U_i – скорость процессов, приводящих к появлению частиц сорта i , которые не связаны с реагированием частиц сорта j ; D_i – физический коэффициент диффузии частиц сорта; Δ – знак оператора Лапласа.

Сравнивая два этих уравнения убеждаемся, что уравнение Фоккера–Планка представляет собой более общую запись уравнения в категориях функций распределения частиц P для сортов i и j .

По существу уравнение Фоккера–Планка описывает такой вероятный процесс, который называется в математике марковским процессом в непрерывном времени и описывает явление диффузии (третий член уравнения) квантово-флюктуирующих частиц в мезоструктуре. Кинетике взаимодействия таких частиц, соответствует второй член в уравнении Фоккера-Планка –, т.е. марковский процесс в дискретном времени, решением этого уравнения является распределением Пуассона, лежащее в основе теории, например, *активных ансамблей Н.И.Кобозева в катализе* в том числе ферментативных реакций, структурно-филт-рующих центров окраски (СА-ФУ-ЦО), имеющих место не только при проектировании цветных стекол, устойчивых по своим цветовым характеристикам в высокотемпературном диапазоне, мезоструктур халькогенидного состава [С.А.Куто-лин и др.,1973], на основе которых строятся элементы памяти, переключения электрических, оптических сигналов, плазмо-химического синтеза ультрадисперсных веществ, построения молифицированных керамических материалов.

$$\frac{dP_{ik}(y)}{dt} = \sum A_{ik} P_{ik}(y)$$

$$P(y) = \frac{1}{n!} \left[\frac{A}{B} \right]^n e^{-A/B}$$

При этом область λ распределения активных частиц получает строго математическое толкование как это следует из уравнений

Фоккера–Планка и решения, т.е. $\lambda = (A/B)$, если полагать:

$$A_i, i+1=A; A_{i+1}, i=B$$

$$A_{ij}=-A-(i-1)B,$$

$$A_{ij}=0$$

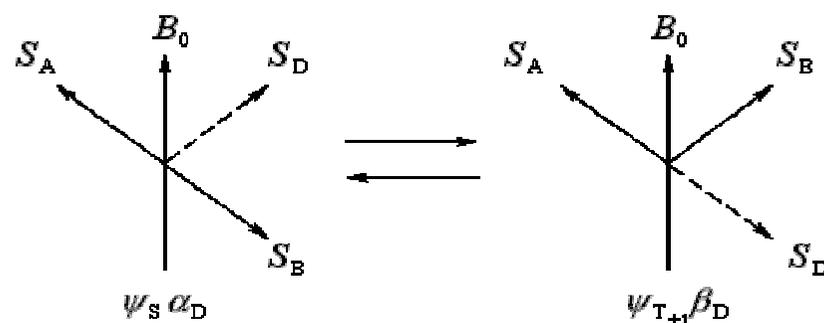
Действие *варьонно-спинового* катализатора связано не только с уменьшением энергии активации реакции. Магнитные взаимодействия

радикальных пар (РП) с парамагнитными добавками вносят пренебрежимо малый вклад в энергетику реакции, но они изменяют спиновое состояние РП, снимают спиновый запрет на рекомбинацию РП при образовании "квантовых точек в мезоструктуре". Таким образом, "спиновый катализатор" управляет реакцией, индуцируя в РП переходы между синглетным и триплетным состояниями, которые характеризуются разной реакционной способностью

Обычно действие катализатора на химическую реакцию понимается как результат понижения катализатором энергии активации реакции.

Это может быть либо уменьшение барьера вдоль той же самой координаты реакции, которая функционирует и в отсутствие катализатора, либо катализатор изменяет маршрут движения реагирующих частиц, позволяет им избежать медленные стадии, связанные с преодолением высоких барьеров.

Механизм действия спинового катализатора в рассмотренном примере состоит во взаимном флип-флоп перевороте спина катализатора и радикала. Действие спинового катализатора можно иллюстрировать с помощью векторной модели на рисунке в рамках представления Салихова К.М., Химия и компьютерное моделирование. Бултеровские сообщения. 2001, № 4 :

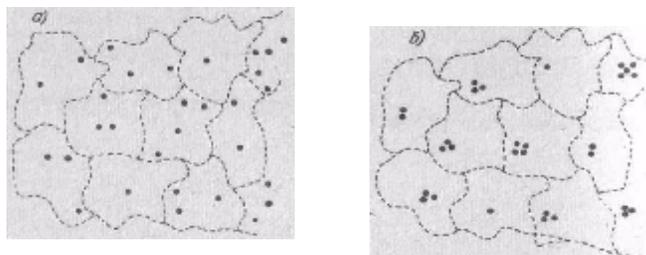


Слева на рисунке показана конфигурация спинов, в которой спины РП А и В находятся в синглетном состоянии, а спин "катализатора" находится в состоянии с положительной проекцией своего спина на ось квантования, т.е. в состоянии α_D . Предположим, что катализатор взаимодействует только с одним из радикалов пары, скажем В. Взаимодействуя, спины SB

и SD прецессируют вокруг их суммарного спина и в итоге совершают взаимный переворот. Результат показан на рисунке справа. Видно, что спины РП перешли в конфигурацию, которая соответствует триплетному состоянию РП с проекцией их суммарного спина на ось квантования, равную + 1.

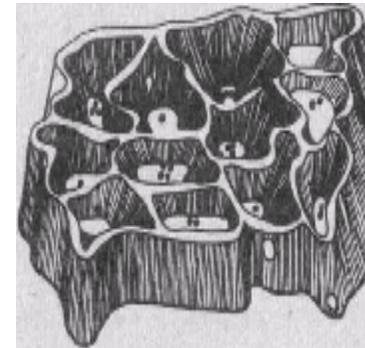
Таким образом, действительно, обменное взаимодействие парамагнитной частицы с РП индуцирует S-T переходы в РП.

Тем самым указанные уравнения не только задают кинетику и механизм "организации системы квантовая точка — мезоструктура" как структурно-активного фильтра или элемента памяти, но и указывают "технологический путь" синтеза таких структур, например, в плазме электрической дуги, что и было доведено до патентных разработок при решении соответствующих проблемных задач [Бойкин Н.И., 1982; Рябов С.Н., нанотехнологии. Энергетический 1986; Фролов Ю.А.1989; Медведев В.И.,1992] в рамках, так называемой нанотехнологии, в рамках рельефа субмикронной структуры, т.е. мезоструктурной матрицы, взаимодействующей с таким дисперсным распределением структурно-активными-фильтрующе-удерживающими квантово-флюктуационными центрами, по крайней мере, приводит к окрашиванию стекла в основной и дополнительные цвета, когда СА-ФУ-ЦО в мезоструктуре, взаимодействуя между собой, удерживаются как центры окраски в форме структурированных n-ансамблей благодаря спариванию электронов валентной полосы квазиатомов по следующей визуальной схеме:



Следует отметить, что представление о флюктуирующих частицах на уровне атомарных, коллоидных и фазовых образований не является чем-

то из ряда вон выходящим и широко используется в химии, физике и теоретических разработках в области флюктуации квантовых фазонов. Однако эти представления оказывались не в поле зрения специалистов, занимающихся получением, например, окрашенных стекол. Оптическими исследованиями в области ИК-спектроскопии и комбинационного рассеяния света было обнаружено необходимое и достаточное условие окрашивания матрицы стекла красителем, заключающееся в возникновении в системе: матрица стекла + краситель ближнего порядка между атомами красителя и кремний-кислородным октаэдром в стекле и возникновении в ближнем порядке ансамбля атомов красителя, распределяющихся по закону Пуассона—Смолуховского в матрице стекла [Муллер П.Б., 1989] таким образом, что спаренные спины электронов атомов красителя (варьоны) приводят в видимой области спектра к появлению хроматического цвета с заданной величиной цветового тона (λ), чистоты цвета (Р) и светлоты (τ) при каких-то координатах цветности: х и у. Тем самым иллюстрируется синэргетика - иерархия аналогии или прямое подобие - перенесения опыта рефлексии с представлений о законах гетерогенного катализа, предлагаемых теорией активного ансамбля, на представления, например, физического материаловедения.



Рельеф изоэнергетической структуры вещества, в области которого происходит формирование удерживающих варьонных N-ансамблей.

В области, например, фармакологического действия снотворных, седативных, анальгезирующих свойств лекарственных веществ, как и действия одорантов обнаружены далеко идущие аналогии в селективной активности таких средств, описываемых распределением Пуассона-Смолуховского применительно к избирательной активности функциональных групп фармако вещества [Ерофеев Б.В. Кутюлин С.А. и др., 1992] по принципу "ключ-замок" на примере ферментативно-активных веществ, для которых "квантовая точка — мезоструктура" исходный запускающий механизм в спиновом катализе, а энтропийно-статистическая природа комплексно-координационных соединений, построенных по принципу: "квантовая точка—мезоструктура", стабилизирует каталитическую систему, поскольку сама энтропия такой системы вычисляется по формуле, включающей элементы активного ансамбля квантовых точек в мезоструктуре (формула аналогичная формуле Закура-Тетроде):

$$S = nR \ln T + R \ln \frac{M}{d} \cdot 10^{-2} - R \ln \frac{\lambda^n \cdot e^{-\lambda}}{n!},$$

где n-число функциональных групп; M, d-молекулярная масса, плотность седативного, снотворного средства или одоранта; λ -область распределения функциональных групп в матрице скелета снотворного, седативного вещества или одоранта. Откуда увеличение энтропии указанных средств и как следствие - торможение нейронной сети, а потому и длительности действия, например, снотворно-седативных средств есть результат не только увеличения молекулярной массы каркаса вещества, но и характера квантово-флюктуационного распределения коллективизированных электронов в мезоструктуре скелета вещества.

Квантовая точка в мезоструктуре как проблема накопления информации в физико-химических системах

Совершенно ясно, что хранение информации в виде квантовой точки, захваченной в потенциальную яму мезоструктуры таким образом, что ее энергетический уровень лежит намного ниже "верхних краев ямы", приведет к увеличению на несколько порядков плотности информации по сравнению с существующими ферроэлектрическими, сегнетоэлектрическими, т. е. (доменными) способами ее хранения в мезоструктуре.

И если в рамках метода электродинамики, размеры такой ловушки отличаются от комптоновской длины волны только на величину постоянной электромагнитного взаимодействия ($\alpha=2\pi e^2/\hbar$), то и тогда размеры такой ловушки будут равны:

$$L = \alpha \cdot \frac{\hbar}{mc} \cong 1.77 \cdot 10^{-12} (\text{см}),$$

что соответствует в двоичных единицах информации для таких квантовых "ловушек-точек" (Кульбак С., 1967) $1035 \div 1036$ бит/см³. Любопытно, что эта величина на нес-колько порядков превосходит оценку максимального объема информации в $10^{14} \div 10^{15}$ бит/см³ по (Haller G.L., 1962), и была предсказана еще в 1970г. [Кутюлин С.А., 1970]!

Поэтому нет ничего удивительного в том, что современные методы биофизического хранения информации в биологических мезоструктурах стремятся именно к этой величине, а методы нанотехнологии лишь уменьшают геометрические размеры "ловушки" мезоструктуры "квантовых точек". В том числе и на примере кристаллов A^2B^6 , A^3B^5 в настоящее время обсуждаются проблемы спинового транзистора или спиновой ячейки памяти, и в связи с этим анализ именно процессов спиновой релаксации становится наиболее важным. Так, например, системы пониженной размерности обладают тем преимуществом, что все процессы в них имеют очевидную анизотропию (даже гигантскую анизотропию по Аверкиеву Н., 2001, в квантовых ямах), которую, в принципе, можно использовать, например, при проектировании спинового триггера [<http://www.ioffe.ru/journals/ftp/2002/03/P317-325.pdf>]

Выражения для времен спиновой релаксации электронов при рассеянии на дельтаобразном потенциале могут быть записаны, например, по Аверкиеву в виде: где $\eta = 2mk_B T/\hbar^2$, m — эффективная масса электрона, T —

$$\frac{1}{\tau_{\pm}} = \frac{1}{\tau_1} \left(\frac{k_{F\alpha}}{\pi} \right)^4 J_{\pm}, \quad \frac{1}{\tau_{\mp}} = \frac{1}{\tau_1} \left(\frac{k_{F\alpha}}{\pi} \right)^6 J_{\mp}$$

$$\frac{4\tau_1}{\hbar^2} \left[\left[\gamma^2 \langle k_{\pm}^2 \rangle^2 + \alpha^2 \right] \eta - \gamma^2 \langle k_{\pm}^2 \rangle \eta^2 + \frac{3}{4} \gamma^2 \eta^3 \right]$$

температура, — среднее значение квадрата импульса, τ_1 — время релаксации импульса, a — ширина квантовой ямы, k_F — импульс Ферми, а $J^+ = J^-$ и J_z — величины, зависящие от соотношения масс легких и тяжелых дырок и, например, для GaAs $J^\pm = 6.7 \times 10^{-4}$, а $J_z = 0.47$. Из второго уравнения следует, что и для дырок в квантовых структурах имеется гигантская анизотропия спиновой релаксации.

Времена τ_z , τ^+ и τ^- описывают релаксацию спина, лежащего вдоль направлений (001), (110) и (110), соответственно. Параметр γ определяет эффективность кубических слагаемых в гамильтониане, описывающем спектр 3D электронов, а α определяет эффективность линейных по волновому вектору слагаемых в гамильтониане, описывающем спектр 2D электронов.

Технология УДС как способ аморфизации модифицированных добавок в нанотехнологии — разделе мезохимии

Аморфизация громадного числа металлов и их сплавов была доказана проведенными исследованиями в области "метода взрывающихся проволочек" [Воронов В.Ф., Кутолин С.А., 1968], получение ультрадисперсных сред (УДС-сред) в электрической дуге [Британский патент №1.357418 (1974)], как материалов для получения не только чистых химических реактивов, но и сред для модифицирования сталей, стекла, керамики и т.д. послужило основой создания новых материалов с заранее предсказываемыми свойствами и явилось не только началом создания кибернетических моделей материаловедения [Кутолин С.А., Котюков В.И., Писиченко Г.М., 1996], но и решения серии проблемных ситуаций, имеющих место в микроэлектронике [Кутолин С.А., Чернобровкин Д.И., 1981], технологии получения цветных стекол с заданными оптическими характеристиками [Кутолин С.А., Нейч А.И., 1988], плазмо-химических методов процессов травления изделий микроэлектроники [Рябов С.Н., Кутолин С.А., Бойкин Н.И., 1981].

Использование идеи диспергирования материалов до ультрадисперсного состояния (УДС) привело к созданию технологий получения таких металлных соединений, новизна которой защищена патентами в целом ряде стран ["Метод получения солей щелочно-земельных металлов: Британский патент №1.171.875(1970); Патент США № 3755553(1973);

Французский патент № 1.577.983(1968); Германский патент № 1.767.305 (1968); Японский патент №70793(1973)], а сам метод лег в основу современной мезохимии и, в частности, нанотехнологии:



Подробнее смотри в Интернете по адресам:

<http://kutol.narod.ru/Info.htm>,

"По пути нанотехнологии" на сервере:

<http://kutol.narod.ru/nanotech2/isd.htm>

ЛИТЕРАТУРА

- Бойкин Н.И. Получение и исследование свойств пленочных покрытий халькогенидов свинца и пироэлектриков типа ABO_3 , чувствительных к ИК-излучению. - Автореф. дисс. канд. хим. наук. - Томск: ТГУ, 1982. - 19С.
- Васильев С.С. Основные уравнения кинетики цепных реакций. - В сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М.: АН СССР, 1955. - с. 137-149.
- Ерофеев Б.В., Кутолин С.А. и др. Физико-химическая природа действия седативных и снотворных средств. ДАН РАН, 1992, т. 325, №1-4.
- Исследование центров окраски в синих стеклах, применяемых в светофильтрах АНО// Черпилло В.П., Нейч А.И., Трошин В.В. - IX- Всес. Конф. "Конструкция и техно-логия изделий из неметаллических материалов". - Обнинск: 24-26 октября, 1984.
- Квантово-флуктуационная модель строения тугоплавких соединений. // Кутолин С.А. и др. - X - Всес. Симпозиум по электронному строению и физико-химическим свойствам тугоплавких соединений и сплавов. - Львов: 29-31 марта, 1983.
- Колмогоров А.Н. Теория вероятностей и математическая статистика. М.: Наука, 1986.
- Кутолин С.А. Диалектика метахимии и общая теория научной патологии процесса познания на примере виртуального пространства "Химического дизайна" // Сб. "Химический дизайн". Новосибирск: МАН ЦНЗ, 2000, с. 1-12.
- Кутолин С.А. Концепции современного естествознания. (курс лекций). Новосибирск: МАН ЦНЗ, 2002. - 112С
- Кутолин С.А. Круг моих научных интересов. Новосибирск: МАН ЦНЗ, 2000.
- Кутолин С.А. Метахимия II. Химический дизайн как реф-лексия модельноэвристического представления закона растворения газов в растворах ионных солей // Сб. "Химический дизайн". Новосибирск: МАН ЦНЗ, 2003, с. 7-14.
- Кутолин С.А., Котенко В.П. Моделирование нейристор-подобных элементов на основе молекулярной и структурной организации физико-химических систем. - Abstracts International Biophysics IV Congr., Moscow.: August 7-14., 1972. - p. 408-409.
- Кутолин С.А., Котенко В.П., Шурман В.Л., Верходанова Г.Г. Эффект переключения в аморфных полупроводниках и области его применения. М.: МЭП СССР, 1974. - вып 4(110). - Chem. Abstr., v. 89, 92128s (1975).

Кутолин С.А., Нейч А.И. Физическая химия цветного стекла. М.: Стройиздат, 1988.-295С.

Кутолин С.А., Чернобровкин Д.И. Пленочное материаловедение редкоземельных соединений. М.: Металлургия, 1981.-178С.

Кутолин С.А., Котюков В.И., Писиченко Г.М. Кибернетические модели в материаловедении. Новоси-бирск: Chem.Lab. NCD, 1996.-232С.

Кутолин С.А., Нижевясов В.В., Рябов С.Н., Шинин С.А. Физико-химическая модель механики квазиупругого состояния композиционных зернистых сред и их прочность (стекло, керамика, бетон).// Депон. ВИНТИ № 5708-В90, 14.11.90

Кутолин С.А., Писиченко Г.М. Компьютерные модели кон-струкционных свойств сталей. Новосибирск: Chem.Lab. NCD., 1998.-49С.

Кутолин С.А., Писиченко Г.М., Котюков В.И. Неорганичес-кое материаловедение. Новосибирск: Chem.Lab.NCD, 1997.-186С.

Медведев В.И. Физико-химические закономерности элект-роэрозионного синтеза ультрадисперсных материалов на основе нитридов переходных металлов.- Автореф.дисс. канд. хим. наук.-Томск:ТГУ, 1992.-22С.

Моделирование закона распределения красителя в матрице цветного стекла// Мулер П.Б., Трошин В.В., Кауп-понен Б.А.- X -Всес. Конференция "Конструкции и техно-логия получения изделий из неметаллических матери-алов".-Обнинск:29-31ок-тября, 1986.

Мулер П.Б. Расчет и исследование свойств неупорядо-ченных систем тугоплавких соединений и цветных стекол, содержащих d- и f-элементы.- Автореф.дисс. канд. физ.-мат. наук.-Кемерово:КГУ, 1989.-21С.

Прогнозирование на ЭВМ цветности стекол как функции электронного строения и состава красителя// Нейч А.И., Комарова С.Н., Бойкина Н.Н., КауппоненБ.А. V-Всес. Симпози-ум "Оптические и спектральные свойства стекол".Рига, 12-14 октября1982.

Рос патент №2006464, 1994 (БИ, №2, 30.01.94).-Состав для получения имитации алмаза.//Кутолин С.А., Кутолин В.А.

Рос патент №2079565, 1997 (БИ, №14, 20.05.97).-Сплав на основе золота.//Кутолин С.А., Кутолин В.А.

Рябов С.Н., Кутолин С.А., Бойкин Н.И. Физико-химические особенности процессов плазмохимического травления. М.: Электроника, 1981.-Chem.Abstr., **96**, 172558m (1982).

Рябов С.Н. Травление Si и пленок SiO₂ во фтор-, хлор-содержащих ионизированных средах. - Автореф. дисс. канд. хим. На-ук.-Томск:ТГУ, 1986. -21С.

Сталь. - Авт. Свид. № 1254052, 1986 (Б.И. №32,30.08.86)-Пряхин Е.И., Ю.И.Фролов и др.

Фролов Ю.А. Электродуговой синтез, исследование и моделирование физико-химических свойств карбидов и нитридов d-переходных металлов. - Автореф. дисс. канд. хим. наук.-Кемерово:КГУ, 1989. -25С.

Макроскопические свойства карбидных фаз, дефектообразование и механизм синтеза интерметаллидов амальгамы ртути как функция ансамблей мезоструктуры

РЕФЕРАТ: Иллюстрируется возможность расчёта макроскопических свойств карбидов переходных металлов, дефектообразования (плотность, температура плавления, характеристическая температура Дебая, стандартная энтальпия, энтропия) и механизм синтеза интерметаллидов амальгам ртути как функции квантово – флуктуационных ансамблей мезоструктуры вещества с использованием моделей КЛОП и КРЭП.

Введение

Квантово – флуктуационная модель твердого тела (КФМ – ТТ) рассматривает состояние тела как мезоструктуру физико-химического материаловедения (сталь, стекло, керамика, бетон) квазиупругой среды, где ближний и дальний порядок, как и само дефектообразование, представляются мезоструктурой (например, мезоатом, мезобласт) как система квантово – флуктуационная, описываемая гипергеометрическим дифференциальным уравнением (ГГ-ДФУ) в модели «хаоса» – «порядка» (http://kutolin.ucoz.ru/dis_2014_otisk1s.pdf), решением которого является каноническое уравнение квантовых ансамблей в мезоструктуре (http://kutolin.ucoz.ru/dis_2014_otisk2s.pdf) физико-химической системы.

Поэтому моделируемое искомое свойство Y_M , теоретически рассчитываемое в рамках квазиатомной модели вещества (КваМВ) достаточно близко экспериментально наблюдаемому свойству материала Y_{Σ} , а разница между этими величинами $\Delta = Y_{\Sigma} - Y_M$ случайна, т.е модель строения твердого тела Y_M есть «закон» для описания набора свойств, получаемых в эксперименте в форме Y_{Σ} для заданного материала. Далее можно утверждать, что наблюдаемое расхождение, хотя и стремится к нулю, но связано с вполне определенным механизмом возможных флуктуаций в рамках наблюдаемой модели таким образом, что выявленный закон распределения F позволяет рассчитать величину Δ как функцию произведения полученной функции распределения F и среднего значения расчетной величины Y^{CP} в последовательности рассчитываемых по модели величин: $Y_M^1, Y_M^2, Y_M^3, \dots, Y_M$, т.е. $\Delta = F \cdot Y_M^{CP}$.

Таким образом, получают точное решение задачи физического материаловедения в форме соотношения: $Y_{\Sigma} - Y_M = \pm \Delta$, где по существу Y_M – есть стационарный

закон, описывающий искомое свойство Y_{Σ} как функцию необходимого и достаточного числа аргументов какой-то квази-атомной модели вещества, величина которой связана с функцией распределения F , а её описание есть флуктуации ансамблей мезоструктуры в рамках соответствующего кинетического или диффузионного механизма. Таким образом, переход от Y^M к более точной модели Y^1_M естественно приводит к замене Δ на Δ^1 , но не изменяет ни функции распределения F , ни вида кинетического или диффузионного уравнения соответствующего функции распределения F , которые остаются инвариантными к такому преобразованию.

По существу на такой модельно-статистический подход накладывается лишь одно условие, в котором разница между $Y_{\Sigma} - Y_M$ — должна быть случайна. При этом относительно выбранного закона распределения всегда можно указать параметры (дисперсия, асимметрия, эксцесс), отличающие такой закон распределения F от нормального закона. Поэтому построение такой модельно-статистической закономерности для описания свойств материала в рамках КФМ – ТТ в физическом материаловедении возможно, прежде всего, в компьютерном эксперименте, в котором могут быть обобщены не только собственные, но и накопленные в литературе сведения, а получаемые величины Y_M и Δ в компьютерном эксперименте тем самым учитывают как возможные неточности в описании эксперимента, так и недоработки в способах обработки материала для подготовки эксперимента. Модельно-статистический эксперимент используется для нахождения модельных зависимостей, описывающих физико-химические свойства, например, карбидных фаз (плотность, температура плавления, характеристическая температура Дебая), т.е. макросвойств системы, а сама КФМ – ТТ – модель явилась основой для понимания форм химического взаимодействия в карбидных фазах между атомами (углерод–металл; металл–металл; углерод–углерод). Общеизвестно, что такие макрофизические свойства как D – плотность; $T_{пл}$ – температура плавления; QD – характеристическая температура Дебая являются основой построения полуэмпирических моделей твердого тела по Линдеману, Борну, Капустинскому, Карапетьянцу, Кирееву и т.д. Тем самым моделирование этих свойств в компьютерном эксперименте позволяет понять особенности строения твердого тела в рамках теории КФМ – ТТ.

*Моделирование макроскопических физико-химических свойств
карбидных фаз, статистическая достоверность и механизм
дефектообразования в карбидах*

Для дальнейших расчетов на ЭВМ энергия основного состояния валентных электронов каждого компонента карбида задавалась рядом

$$E(k) = b_1 P_0(k) + b_2 P_1(k) + b_3 P_2(k)$$

где k – величина квазиимпульса.

$$P_0(k) = 1$$

$$P_1(k) = k - 7$$

$$P_2(k) = k^2 - 14k + 35$$

где P_0, P_1, P_2 – полиномы Чебышева, b_1, b_2, b_3 – коэффициенты Чебышева полиномов Чебышева для S, P_0, P_1 , и S_0, d_0, d_1, d_2 – подрешеток металла и углерода.

Таким образом, каждый подуровень можно охарактеризовать тремя коэффициентами Чебышева, сопоставив подрешетке переходного металла в карбиде 12 аргументов из коэффициентов Чебышева (с X_1 по X_{12}), за тринадцатый аргумент X_{13} взято положение энергии Ферми в карбиде. Подрешетка углерода характеризуется соответственно 9 аргументами из коэффициентов Чебышева с X_{14} по X_{22} . Полученные коэффициенты Чебышева для карбидов и положение энергии Ферми использованы далее как аргументы с X_1 по X_{22} для поручения регрессионных соотношений на ЭВМ, позволяющих установить связь между физико-химическими свойствами карбидов и их электронным строением. Литературные данные заимствовались из справочных руководств.

Полученные регрессионные уравнения для расчета (температуры плавления, плотности, твердости, характеристической температуры Дебая, изменения энтальпии образования из простых веществ и энтропии в стандартных условиях) позволили установить, что свойства карбидов переходных металлов зависят как от строения валентной полосы металла, так и углерода, а также энергии Ферми. Интересным является тот факт, что для описания свойств материалов оказались «информационными» не все (22) коэффициента Чебышева, а лишь некоторые (табл.1) из них ($X_4, X_7, X_8, X_{12}, X_{14}, X_{15}, X_{17}, X_{19}, X_{22}, X_{13}$). Это коэффициенты, описывающие электронное строение d -полосы подрешетки переходного металла и строение s и p полос подрешетки углерода. Используя полученные регрессионные уравнения (табл.2) и значения «информационных»

коэффициентов Чебышева, можно вычислять физико-химические свойства малоизученных или вообще не изученных карбидов (табл.3). Небольшая ошибка прогноза свойств, составляющая 5–12%, позволяет также использовать данные уравнения в тех случаях, когда наблюдается большое расхождение в результатах экспериментального определения физико-химических свойств карбидов между различными авторами. Таким образом, были получены уравнения, позволяющие не только количественно рассчитать свойства карбидов переходных металлов, но и установить связь между «формированием» свойств химической среды и электронным строением компонентов [Кутолин С.А., Комарова С.Н. и др.], участвующих в образовании этой химической среды, что позволило, используя карты распределения, построить зонную структуру, достоверно отражающую межзонные переходы (табл.4). Хотя отклонение Δ наблюдаемых макроскопических величин от моделируемых на ЭВМ было и невелико, но имело смысл оценить, во-первых, случайно ли такое отклонение, а также оценить параметры такого отклонения от нормального закона и попытаться дать заключение о гипотезе, т.е. законе, которому подчиняется функция распределения такого отклонения. Расхождение между эмпирическими теоретическим распределением ($Y_{\text{э}}$ и $Y_{\text{расч}}$) может быть удовлетворительно оценено по критерию Бернштейна D .

Таблица 1

«Информационные» коэффициенты Чебышева карбидов переходных материалов

Уровень валент. полосы	Уровень Ферми	Подрешетки металла				Подрешетки углерода				
		s	d ₀	d ₁	d ₂	s(b ₁)	s(b ₂)	P ₀ (b ₁)	P ₀ (b ₃)	P ₁ (b ₃)
Значение коэф. Чебышева	X ₁₃	X ₄	X ₇	X ₈	X ₁₂	X ₁₄	X ₁₅	X ₁₇	X ₁₉	X ₂₂
Ti C	3,81	0,179	0,352	-0,056	-0,006	-0,383	0,072	0,055	0,005	0,008
Zr Co.97	-0,68	-0,128	0,047	-0,002	-0,007	-0,329	0,061	0,055	0,005	0
Hf Co.97	-8,16	-0,460	-0,318	0,060	-0,019	-0,339	0,064	0	0	0
V Co.96	3,67	0,396	0,297	-0,045	0,004	-0,398	0,075	0,071	0,006	0,009
Nb C	-1,33	-0,168	-0,003	0,007	-0,009	-0,363	0,068	0,060	0,005	0
Ta Co.99	-6,8	-0,494	-0,352	0,068	-0,021	-0,365	0,069	0	0	0
Mo C	-2,34	-0,267	-0,083	0,021	-0,013	-0,378	0,071	0,058	0,005	0
WC	-7,75	-0,666	-0,508	0,095	-0,028	-0,378	0,071	0	0	0

Таблица 2

Уравнения расчета физико-химических свойств карбидов переходных металлов как функции «информационных» коэффициентов Чебышева

Свойство	Регрессионное уравнение	Относительная ошибка, %
Плотность, D г/см ³	$D = -1,32 + 75,97X_8 + 0,05X_{13} + 147,18X_{15} - 12,68X_{17}$	6,7
Температура плавления, T °С	$T = 9049,51 + 29,48X_{13} + 14957,35X_{14} - 62634,55X_{19}$ $T = 3434 - 976,69X_4$	13 4,3
Характеристическая температура Дебая Q К	$Q = 355,15 + 509,66X_7 + 5579,41X_{15}$	4,8
Изменение энтальпии образования, $H_{0\ 298}$ ккал/моль	$H = 176,72 + 669,15X_{12} + 365,95X_{14}$	30
Энтропия, $S_{0\ 298}$ кал/моль.град	$S = 9,15 - 336,36X_{22}$	9,3

Таблица 3

Результаты расчета физико-химических свойств карбидов переходных металлов

Соединение	D , г/см ³		T °С, плав.		Q_D °К		$-H_{298}^0$ ккал/моль		S_{298}^0 ккал/моль.град	
	экспер.	расчет	экспер.	расчет	экспер.	расчет	экспер.	расчет	экспер.	расчет
Ti C	4,92	4,52	3257	3259	934	936	54,0	40,58	5,80	6,0
Zr C0.97	6,66	6,77	3530	3559	700	719	47,7	51,61	8,5	9,5
Hf C0.97	12,67	12,23	3830	3883	552	550	54,2	39,62	9,85	9,5
VC 0.96	5,48	5,23	2648	3047	934	924	35,4	33,75	6,77	6,47
Nb C0.99	7,82	8,38	3613	3598	–	736,05	34,0	37,87	13,3	9,5
Ta C0.99	14,4	13,65	3985	3916	–	919	30,6	29,1	10,1	9,5
Mo C	8,88	9,86	2600	3031	–	793	24,0	29,7	–	9,5
WC	15,77	15,94	2867	3167	–	492	8,4	19,67	8,5	9,5

Таблица 4
Зонная структура ниобия

Параметры зонной структуры	Символы в индексах Бриллюэна	Результаты, эВ	
		расчет	экспер.
1. Ширина s-полосы углерода	–	10,34	10,5
2. Щель между s- и p-полосой углерода	–	0,54	
	–	6,80	
3. Ширина p-полосы углерода	–	7,87	7,0
4. Щель между p-полосой углерода и d-полосой	–	19,58	
5. Ширина d-полосы	–	7,89	7,8
	–	17,95	
	–	8,70	
6. Занятая часть d-полосы ниобия	$E_F - \Gamma_1$	7,89	7,5
7. Занятая часть валентной полосы	$E_F - \Gamma_1$	13,33	14,0
8. Энергия Ферми	E_F	- 1,33	

Чем ближе критерий D_k к единице, тем полнее согласие эмпирического распределения с теоретическим:

$$D = \frac{1}{K} \sum_{i=1}^k \frac{(m_i - m_i^0)^2}{m_i^0 \left(1 - \frac{m_i^0}{n}\right)}$$

где m_i – эмпирические частоты по интервалам ;

m_i^0 – теоретические частоты по интервалам;

k – число интервалов, на которые разбита область значений наблюдаемой случайной величины.

Данными методами отклонение $\Delta\rho$ рентгеновской плотности моделируемого значения D_m по формулам компьютерного эксперимента, т.е. $\Delta\rho = D_p - D_m$, а также пикнометрического значения плотности D_n от моделируемого D_m , т.е. $\Delta n = D_n - D_m$, характеризовалось следующими параметрами:

а. для величины Δr :

Критерий Бернштейна. Отклонение от 1 = 0.100.

Закон распределения – Пуассона.

Параметры закона:

Среднее = 2.000.

Дисперсия = 2.667.

Ассметрия = 0.0.

Эксцесс = -5.063

Расхождение между эмпирическим и теоретическим распределением носит случайный характер. Вероятность ошибочного отклонения гипотезы о выбранном законе распределения = 0.025.

б. для величины Δl :

Критерий Бернштейна, Отклонение от 1=0.500.

Закон распределения – геометрический.

Параметры закона:

Среднее = 2.000.

Дисперсия = 0.667.

Асимметрия = 0.0.

Эксцесс = -5.063.

Расхождение между эмпирическим и теоретическим распределением носит случайный характер. Вероятность ошибочного отклонения гипотезы о выбранном законе распределения = 0.450.

Из полученных результатов следует, что найденные в компьютерном эксперименте решающие правила прогноза для расчета макроскопической величины – плотности являются законом для описания этого свойства в рамках стационарной модели D_m , а отклонение от такого закона случайно как для описания пикнометрического, так и рентгеновских значений плотности карбидов. Причем это отклонение имеет одинаковые параметры закона (среднее, дисперсия, асимметрия, эксцесс), по отношению к нормальному распределению.

Но для Δr – это закон распределения Пуассона, а Δl – геометрический закон. Причину такого отклонения следует искать не в особенностях электронного строения самой модели, а в механизме дефектообразования, задаваемого самим

флуктуационным, дискретным законом распределения наблюдаемой величины. Более того, следует искать такой механизм в форме закона, зависящего от времени явления флюктуации. Поэтому может быть поставлен следующий вопрос; какие уравнения или система уравнений в форме механизма проводят к получению законов Пуассона m геометрического закона распределения? Прямые аналитические методы в теории вероятностей, а также использование операционных методов позволяют ответить на этот вопрос следующим образом. Функции распределения Пуассона соответствует решение системы дифференциальных уравнений:

$$\frac{d^n x}{dt^n} = -CX_n + CX_{n-1}(a),$$

$$\frac{dx}{dt} = CX_0, n = 0, 1, 2, \dots (b)$$

$$(ct)^n e^{-ct}$$

$$a) X = \Gamma_{\text{ПС}} = \frac{n!}{n!}$$

где t – время,

C – константа скорости дефектообразования, а число флюктуирующих дефектов в области $ct = \lambda$

Тем самым отклонение Δp есть кинетический процесс дефектообразования, связанный с флюктуацией реальных частиц кристалла с рентгеновской плотностью Dp . Такой броуновский процесс является обратимым, так как слабо отличается от распределения Гиббса. Этот процесс не лимитируется стадией диффузии при росте фазы карбида. Ситуация при анализе величин Δn иная. В данном случае функция распределения имеет вид:

$$(1-p)^n p = \frac{(1-p)^m}{p^{v-1}}$$

где v – параметр, фактически равный из условия нулю, а $n = 1, 2, 3, \dots$, m , где m – максимальное число появления события. Если закон этот закон есть образ (L) искомой функции, то ее оригинал в операторном исчислении будет иметь вид:

$$L^{-1} \left| \frac{(1-p)^n}{p^{v-1}} \right| = \frac{n! L_n^v(t) t^v}{\Gamma(n+v+1)}$$

где $n! L_n^v(\tau)$ – оператор Лагерра от времени t ; $\Gamma(n+v+1)$ – Γ -функция.

Но известно, что при $\nu > -1$, т.е. когда $\nu = 0$, можем записать:

$$\frac{n!L_n^\nu(t)t^\nu}{\Gamma(n + \nu + 1)} = L_n^0(t)$$

Так как $\Gamma(n + 1) = n!$, то получение оригинала в форме полиномов Лагерра, имеющих только действительные значения, соответствует решению дифференциального уравнения:

$$t \frac{d^2x}{dt^2} + (1 - t) \frac{dx}{dt} + nt = 0$$

которое следует рассматривать как уравнение диффузии, где $X = \Gamma_{ПС}$. Тем самым процесс отклонения величины D_M от пикнометрического значения D_M в эксперименте связи с нестационарным механизмом флуктуации дефектов, т.е. явлением диффузии. Следовало ожидать по аналогии с этим процессом, где явление дефектообразования может рассматриваться как броуновский колебательный процесс поляронов, что отклонение $\Delta\theta = \theta_D^{\ominus} - \theta_D^M$ также будет определяться геометрическим законом распределения. Расчеты подтвердили это предположение: Критерий Бернштейна. Отклонение от $1=0.500$. Закон распределения – геометрический. Параметры закона:

Среднее = 2.000.

Дисперсия = 0.667.

Асимметрия = 0.0.

Экссесс = - 5.063.

Расхождение между эмпирическим и теоретическим распределением носит случайный характер. Вероятность ошибочного отклонения гипотезы о выбранном законе распределения = 0.450.

При этом вероятность безошибочного выбора геометрического закона распределения оказывается достаточно высокой: 0.550, а параметры закона близки параметрам закона для случая описания величины Δp , а дисперсия для $\Delta\theta$ даже меньше, чем для разброса величины Δp . Тем самым можно утверждать, что отклонение экспериментальных величин θ_D^{\ominus} от теоретически рассчитанных θ_D^M в каждом конкретном случае связано с диффузионным механизмом движения поляронов в фазах карбидов, а сами величины отклонений могут быть в точности предсказаны как произведение среднего значения моделируемой величины Y_M на значение функции распределения $\Gamma_{ПС}$ для данного случая. В отношении отклонений температуры плавления, наблюдаемых в эксперименте

$T_{ПДД}$ и моделируемых значений $T_{ПЛМ}$ т.е. $\Delta_{ПД} = T_{ПДЭ} - T_{ПЛМ}$ были получены следующие результаты:

Критерий Бернштейна. Отклонение от 1=0.700.

Закон распределения – Пуассона–Шарлье.

Параметры закона:

Среднее = 2.000.

Дисперсия = 4.000.

Асимметрия = 1.299.

Экссесс = - 3.656.

Расхождение между эмпирическим и теоретическим распределением носит случайный характер. Вероятность ошибочного отклонения гипотезы о выбранном законе распределения = 0.512, что свидетельствует о кинетическом механизме, приводящем к образованию отклонения $T_{ПД}$ от моделируемого значения $T_{ПДЭ}$, уравнения которого аналогичны, однако в качестве функции распределения должен быть использован уже закон Пуассона–Шарлье. По существу весь экспериментальный и теоретический материал, полученный при анализе мезоструктуры карбидов переходных металлов, позволяет утверждать, во-первых, предлагаемая модель мезоструктуры вещества (КФМ – ТТ) применительно к описанию макроскопических физико-химических свойств не только пригодна для такого описания, но и дает возможность установить виды законов флуктуации экспериментально наблюдаемых величин, во-вторых, объяснить механизмы такой флуктуации по отношению к моделируемому стационарному закону рассчитываемого свойства как функции электронного строения и состава карбидной фазы, а, в-третьих, надеяться, что аналогичные расчеты возможны и для описания механических свойств разнообразных видов сплавов и даже амальгам ртути или твердых раст-воров.

Образование интерметаллидов в амальгаме. Компьютерная модель как функция электронного строения и механизм синтеза в мезоструктуре

В литературе, с одной стороны, утверждается, что необходимым условием образования интерметаллического соединения (ИМС) из двух металлов в ртути является наличие незаполненных (полностью или частично) d- или s-оболочек хотя бы у одного металла, а с другой доказывается, что для предсказания возможности образования ИМС между двумя металлами в амальгаме требуются еще другие дополнительные сведения, кроме строения d- и s-оболочек их атомов. Подобного рода проблемная ситуация в области неорганической химии не нова. Так утверждается, что вообще «определение химического соединения на представлениях о молекулярном строении и понятиях теории химической

связи вряд ли целесообразно», а с другой стороны, состав и свойство химической среды интерпретируются в рамках представлений химической связи как способа электронной коллективизации и локализации.

Для решения возникшей проблемной ситуации на примере образования ИМС в амальгаме представлялось целесообразным воспользоваться моделью мезоструктуры вещества (КФМ – ТТ), основные положения которой, апробированные в области неорганической и физической химии, нашли применение в конкретных расчетах.

Строилась на ЭВМ многофакторная линейная модель, аргументом которой служили значения сумм коэффициентов Чебышева соответствующих компонентов. Если для компонента А коэффициенты Чебышева принимали значения от Y_1 до Y_{13} а для компонента В от Y_{14} до Y_{26} то аргументами, на которых строится функция, описывающая образование или отсутствие ИМС в амальгаме, являются (Таблица5):

$$X_1 = Y_1 + Y_{14}; \quad X_2 = Y_2 + Y_{15}; \quad \dots \quad X_{13} = Y_{13} + Y_{26}$$

Физическое истолкование коэффициентов Чебышева как функции электронного строения компонентов разобраны ранее, а сам метод в аналогичном виде успешно использовался, например, при прогнозировании области и параметров расслаивания в бинарных системах с ограниченной растворимостью. В качестве искомой функции использовались сведения об образовании или отсутствии ИМС в амальгаме. На примере 94 бинарных систем эксперимента было получено простое правило, позволяющее утверждать, что, если искомая функция $G \geq 0.966$, ИМС образуется между двумя металлами в амальгаме при комнатной температуре, а если $G \leq 0.961$, то нет (0). Значения $0.966 \leq G \leq 0.961$, заключенные в промежутке между этими значениями не позволят классифицировать образование или отсутствие образования (0) ИМС.

$$G = 10.700 X_4 + 60.198 X_5 + 0.027 X_{13} + 1.262$$

Смысл аргументов полученной линейной модели достаточно прост.

Аргумент X_{13} – есть сумма значений энергий Ферми (E_f , эВ) металлов компонентов А и В. Аргументы X_4 и X_5 соответствуют суммам коэффициентов Чебышева, описывающих инвариантное (1) и линейное (2) изменение валентных электронов А, В-атомов металлов для $P_{01} - (d_{01})$ и $P_{02} (d_{02})$ их подуровней. В табл.33 приведены значения коэффициентов Чебышева $Y_4, Y_{17}, Y_5, Y_{18}, Y_{13}, Y_{26}$ соответствующие $P_{01}(d_{01}), P_{02}(d_{02}), E_f$ атомам А, В металлов и образующие аргументы:

$$X_4 = Y_4 + Y_{17}; \quad X_5 = Y_5 + Y_{18}; \quad X_{13} = Y_{13} + Y_{26}$$

Вклад включенных аргументов, рассчитанный методом включения, составил, соответственно, в ряду аргументов: X_4, X_5, X_{13} в %: 27,5; 24,9; 47,6. Максимальная относительная ошибка в определении образования ИМС в амальгаме между двумя металлами составляет, соответственно, по первому и второму компоненту $15 \div 19\%$, В табл.6 приведены результаты сопоставления литературных данных образования (1) ИМС между двумя металлами в амальгаме при комнатной температуре, отсутствия (0) ИМС с результатами прогноза, опре-

деляемого величиной G . Коэффициент корреляции модели достигает величины 0.90.

Тем самым решение проблемной ситуации в области образования ИМС между двумя металлами при комнатной температуре в мезоструктуре амальгамы в рамках компьютерного эксперимента может быть сформулировано следующим образом: Сумма значений энергии Ферми и энергий $P_0(d_0)$ –подуровней атомов двух металлов есть необходимое и достаточное условие образования ИМС в амальгаме, когда по $G \geq 0.966$; ИМС не образуется, если $G \leq 0.961$.

Критерий согласия Бернштейна D , используемый в качестве меры расхождения Δ (табл.34), позволил установить, что отклонение величины D от 1 для указанной зависимости на примере анализа 94 бинарных систем не превышает 0.100, т.е. расхождение между эмпирическим материалом литературы и теоретическим распределением G – носит случайный характер. На этом основании правило следует рассматривать как закон образования ИМС между двумя металлами в амальгаме при комнатной температуре.

Анализ статистической достоверности распределения величины ΔG (табл. 6) позволил найти закон распределения ошибки с параметрами: среднее арифметическое 4,660; дисперсия =15,608; асимметрия 1,095; эксцесс 0.100. Вероятность ошибочного отклонения гипотезы о выбранном законе распределения, который оказался геометрическим, составляет 0.028

Таблица 5

Значения коэффициентов Чебышева Y элементов для расчета образования ИМС в амальгаме *

*Для значений Y элементов в квадратных скобках приводится инвариантное значение (1). линейное (2) значение $p_0(d_0)$ – подуровня соответствующего элемента, энергии Ферми E_F . Таблица коэффициентов Чебышева для большинства элементов приведена в приложении.

Элемент	$Y_4(Y_{17}) P_0(d_0)$	$Y_5(Y_{18}) P_{02}(d_{02})$	$Y_{13}(Y_{26}) E_F$
Co	-0,229	0,044	-5,17
Ga	-0,162	0,025	-7,48
Ge	-0,185	0,030	-4,35
Cu	-0,486	0,090	-11,42
Zn	0	0	-8,49
Sn	-0,094	0,014	-1,90
Au	-0,062	0,007	-6,8
Sb	-0,110	0,017	-2,04
Ag	-0,254	0,048	-4,62
In	-0,062	0,008	-4,76
Cd	-0,303	0,057	-10,88
Pb	-0,176	0,028	-4,80
Bi	-0,226	0,038	-5,44
Tl	-0,149	0,023	-6,39

Таблица 6

Результаты сопоставления литературных данных образования ИМС по правилу:

$G > \text{или} = 0,966$ – ИМС есть ; $G < \text{или} = 0,961$ – ИМС нет.

* Противоречие правила с литературными данными.

Система	G лит.	Грасчет	$\Delta G = G_{\text{лит.}} - G_{\text{расчет}}$
Ge – Cu *	1	0,902	0,098
Co – Zn	1	1,115	-0,115
Sn – Cu	1	0,979	0,021
Ga – Cu *	1	0,736	0,237
Zn – Cu	1	0,966	0,034
Au – Cu	1	1,130	-0,130
Sb – Cu	1	0,984	-0,016
Zn – Ag	1	1,103	-0,103
Sb – Au	1	1,010	-0,010
Sn – Au	1	1,005	-0,005
Pb – Au	0	0,895	-0,895
Tl – Au	0	0,837	-0,837
Zn – Cd	0	0,938	-0,938
Bi – Cd	0	0,888	-0,888
Pb – Cd	0	0,841	-0,841
Sn – Cd	0	0,950	-0,950
Jn – Cd	0	0,855	-0,855
Jn – Zn	0	0,783	-0,783
Tl – Cd	0	0,745	-0,745
Pb – Jn	0	0,649	-0,649
Ga – Jn	0	0,543	-0,543
Tl – Pb	0	0,577	-0,577

Попытка обнаружения машинной закономерности между составом ИМС двух металлов в бинарных сплавах и в тройных амальгамах не увенчалась успехом. Для 145 исследуемых в этом плане составов коэффициент корреляции модели оказался очень низким и составил 21,8%. По-видимому такая корреляция действительно вообще отсутствует.

Правило об образовании ИМС двух металлов в бинарных сплавах и в тройных амальгамах ограничивается лишь тем, что в интервале каких-то значений $A > G \geq B$ в образуются ИМС данного состава как в бинарных сплавах, так и в амальгаме, а за пределами этого интервала образуются преимущественно только составы ИМС в бинарных сплавах. Тем более представляется интересным понять причины, по которым литературные данные об образовании ИМС между двумя металлами в амальгаме, большая часть которых соответствует составу 1 : 1, все же в ряде случаев отклоняются от обнаруженной машинной закономерности. С этой целью рассматривая изменение ИМС, G_0 в амальгаме за время τ и изменение этой величины в слое амальгамы X радиусом R , можно написать дифференциальное уравнение при условиях $G(X,0) = G_0(X)$;

$$G(+R, \tau) = G_c = \text{const}; \quad G(-R, \tau) = G_c = \text{const};$$

$$\frac{\delta G(x_1 \tau)}{\delta \tau} = D \frac{\delta^2 G(x_1 \tau)}{\delta x^2} \quad \text{где } D \text{ – коэффициент диффузии.}$$

Решение этого уравнения при данных граничных условиях для относительной величины θ будет иметь вид:

$$\theta = \frac{\Delta}{G_0 - G_c} = \sum_{n=1}^{\infty} An \cos Mn \frac{x}{R} \exp 9 - Mn^2 Fo^1) \quad (5.2.2)$$

где $An = \frac{2}{Mn} (-1)^{n+1}$ – начальная амплитуда диффузии металла в

амальгаме; $Fo^1 = \frac{D\tau}{R^2}$ – аналог критерия

Фурье; $Mn = (2n - 1) \frac{\pi}{2}$.

Важный результат показывает, что наблюдаемые в табл. 6 отклонения ΔG , соответствуют геометрическому закону распределения случайной величины, являющиеся разницей между литературными данными и правилом образования ИМС связаны с механизмом диффузии металлов в амальгаме при комнатной температуре с постепенно затухающими амплитудами. Это явление известно в неорганической химии уже с давних пор под названием «ругного сердца» Бредига и связывается со способностью металлов пассивироваться в амальгаме в зависимости от условий опыта. Тем самым становится понятным механизм отклонения образования ИМС в амальгаме от правила для данных мезоструктур по данным литературы. Не является неожиданным и сам факт периодического изменения искомого свойства в физико-химической системе. Энергия Гиббса и энтальпия образования соединений в двойных и тройных системах могут быть периодической функцией составной доли одного из компонентов. Тем самым реализуется тесная связь между геометрическими преобразованиями пространства и химическими превращениями вещества, что отстаивалось в свое время Н.С. Курнаковым.

ЛИТЕРАТУРА

Кутолин С.А. Комарова С.Н. и др. *Компьютерное моделирование влияния давления» на электронное строение и физико-химические свойства тугоплавких соединений. - I. Электроное строение и физико-химические свойства карбидов переходных металлов. // Ж. физ. химии, 1984. - т. 58, - вып. 1. - С. 139 - 142.*

Физико-химическая механика зернистой среды как функция ансамблей мезоструктуры на примере прочности нитридной керамики

РЕФЕРАТ: Иллюстрируется возможность расчёта макроскопических свойств нитридной керамики в зависимости от состава и способов её синтеза как функции квантово – флуктуационных ансамблей мезоструктуры и электронного строения вещества в рамках моделей КЛОП и КРЭП.

Введение

Нитридная керамика изготавливалась из нитрида кремния, получаемого из отходов производства карбида кремния по "нитридной" технологии, так как в последнее время возрос интерес к производству теплонапряженных конструкций из нитридов, в частности из нитрида кремния. Отсутствие пластической деформации, низкая ударная вязкость, сравнительно высокие критические коэффициенты напряжений (аналог многоциклового усталости для сталей) требуют разработки новых принципов для конструирования изделий, отличных от конструирования изделий из сталей [Kutolin S.A., Pisichenko G.M. et al., 1996].

В области теории прочности керамики имеет место парадоксальная ситуация: и статистические, и модельные представления теории прочности лишь отчасти описывают явления, определяющие прочностные характеристики материалов во всем интервале стандартных условий и высоких температур и давлений. Положение хотя и изменяется к лучшему, но не открывает сути физико-химических явлений, протекающих в хрупко-пластическом состоянии зернистой среды, но может быть переоценено приложением к данной ситуации принципа минимальных изменений Даламбера [Морс Ф.М., Фешбах Г., 1958].

Физико – химическая механика зернистой среды, ансамбли мезоструктуры и модели электронного строения КЛОП и КРЭП

Принцип минимальных изменений Даламбера весьма полезен при моделировании экспериментально наблюдаемой характеристики прочности хрупко пластического материала ($Y\epsilon$), когда в компьютерном

эксперименте можно получить стационарный теоретический закон, описывающий прочност-ные характеристики величин (Y_T), так что разница ($Y_э - Y_T$) есть величина случайная. Тогда, если Y_T определяется элек-тронным строением и составом керамики, то-есть физи-ко-химическим строением материала, то разница ($Y_э - Y_T$) есть функция распределения, связанная с технологией и меха-низмом физико-химических явлений, протекающих в хрупко - пластическом состоянии зернистой среды.

Если обозначить такие смещения свойств керамики (Δ) в форме вектора смещения (ϵ) с проекциями ($U_\alpha, U_\beta, U_\gamma$), то ис-пользование таких криволинейных координат в теории упру-гости, вообще говоря, позволяет записать тензорное интегродифференциальное уравнение для величин изменения искомого свойства ($\Delta^2_{\alpha\beta\gamma}$), если имеет место соотношение ($\Delta = Y_э - Y_T$) в виде:

$$Y^i_{\alpha\beta\gamma}(\epsilon) - Y^i_{\alpha\beta\gamma}(T) = R^{\delta}_{\alpha\beta\gamma} Y^i_{\delta} = \Delta^i_{\alpha\beta\gamma}, \quad (1)$$

где (R)-тензор Римана Кристоффеля в форме принципа минимальных изменений, аналогичных принципу Даламбера:

$$\int R^{\delta}_{\alpha\beta\gamma} Y^i_{\delta} dU_{\alpha} dU_{\beta} dU_{\gamma} = \int \Delta^i_{\alpha\beta\gamma} dU_{\alpha} dU_{\beta} dU_{\gamma} = 0, \quad (2)$$

где индекс $i=1,2,3$ в (r_i)означает отнесение изменения искомого свойства:

- 1)к принципу минимальных изменений в конструкции;
- 2)к принципу соответствия тепловых деформаций керамического элемента его свободному расширению;
- 3)к принципу тепловой однородности керамического элемента.

Можно утверждать, что отыскание стационарной (Y_T) динамической модели ($Y_{cp} \cdot E = \Delta$) описания искомого свойства теплонапряженной керамики зернистой среды (Y_T) позволяет моделировать это свойство в форме соотношения:

$$Y_э = Y_T + Y_{cp} \cdot E \quad (3)$$

И тем самым такая сложная задача сводится фактически к расчету на компьютере энергии основного состояния валентных электронов квази-атомов нитрида кремния и легирующих элементов заданного ряда в ансамбле мезоструктуры по известному в методе "КРЭП" уравнению:

$$E(k) = b_0 p_0(k) + b_1 p_1(k) + b_2 p_2(k) \quad (4)$$

где k - величина квазипульса, (b_1, b_2, b_3) коэффициенты Чебышева полиномов Чебышева, а $(s, p_0, p_1, d_0, d_1, d_2)$ - электронные уровни подрешеток Si, N и легирующих Si_3N_4 элементов. Искомое же теоретическое свойство зернистой керамики описывается многофакторной регрессией вида:

$$Y_T = \sum a_n \Gamma_n + B, \quad (5)$$

где (Y_T) - наблюдаемое в эксперименте физико-химическое или механическое свойство керамики; $(\Gamma_n = C_n X_i^n)$ - произведение концентрации n -катиона, аниона или легирующего элемента, а (X_i^n) - i -значения коэффициента Чебышева для n -легирующего компонента, $B = \text{const}$.

Методом модельно-статистического прогноза отыскиваются далее на компьютере теоретические уравнения, позволяющие предсказывать с ошибкой не более 10-12% относительных величины открытой и закрытой пористости керамики, ударной вязкости, среднего предела прочности при статическом изгибе с температурой и другие характеристики напряженной керамики в зависимости от технологии изготовления, оценивая функции распределения ансамблей мезоструктуры (среднее, дисперсия, асимметрия, эксцесс) и величины критериев значимости (например, Бернштейна, Ястремского и т.п.).

Результаты расчёта прочности нитридной керамики как функции электронного строения ансамблей мезоструктуры физико-химического состава вещества

Из уравнения (5), где $\Gamma_n = C_n X_i^n$ - произведение концентрации (C) n -катиона, аниона нитрида или легирующего компонента (табл.1) и X_i^n - i -того значения коэффициента Чебышева для n -легирующего компонента; B - постоянный член регрессии. А затем методом модельно-статистического прогноза на основании экспериментальных табличных данных на ЭВМ отыскивались зависимости типа (6). Например, для открытой пористости (ПО) такая зависимость имеет вид:

$$ПО = 3,03 S^1(N) + 2963,4 S^3(Mg) - 164,51 P_1^3(Siобщ) + 93,7 \quad (6)$$

Пример составов компонентов нитридной керамики

№№ пп	Химические элементы, %						
	Своб	N	Al	O	Y	Fe	Si
1	–	33,9	1,3	4,4	8,8	0,1	51,6
2	0,1	36,3	1,0	3,7	4,8		54,9
3	0,1	31,8	5,25	7,25	8,00	0,1	47,7
4	-1,0	36,0	2,0	3,23	4,8	0,07	53,9
5	1,2	37,0	1,3	2,16	3,2	0,14	55,4
6	1,2	35,0	3,6	2,33	8,1	0,14	49,7
7	1,2	34,3	1,58	3,8	8,5	0,14	51,5
8	1,2	36,2	1,2	2,30	4,5		54,3
9	1,2	34,6	0,8	2,93	8,5	0,14	52,0
10	1,2	32,4	0,8	2,01	4,8	0,14	48,7
11	1,5	36,4	2,9	0,43	4,8	0,14	52,7

Вклад включенных параметров, рассчитанный методом исключения (а) и включения (б) для квазиатомов необходимых и достаточных компонентов составил в %

	N	Mg	Si общ
а.	43.3 39.8	17.0	
б.	35.8 39.0	25.2	

коэффициент корреляции модели (К.К.М.) – 90,7%.

Результаты сопоставления Y_z с расчетными величинами Y_t приведены для ПО в табл.2

Тем самым открытая пористость (ПО) определяется не всем составом ансамблей мезоструктуры вещества, а только состоянием s-уровней азота, магния и р - состояниями мезоструктуры связанного кремния при соответствующих значениях коэффициентов Чебышева, 1, 3 – инвариантного и квадратичного распределения электронных полос.

Откуда полученное правило свидетельствует о селективной природе вклада азота, магния и связанного кремния в описании открытой пористости (ПО) получаемой керамики нитрида кремния.

Если для ПО найденное правило (6) характеризует электронное строение ансамбля квазиатомов азота, магния и связанного кремния, которое свидетельствует о хорошем согласии результатов теории и эксперимента, то флуктуационный анализ величин расхождения между теорией и экспериментом позволяет выявить закон флуктуации ансамблей азота, магния и связанного кремния в мезоструктуре вещества.

Прогноз ПО

№	Yэ	Yрасч	Δ	№	Yэ	Yрасч	Δ
1	17.000	19.457	-2.457	2	23.000	18.617	4.383
3	18.000	20.321	-2.321	4	13.000	15.224	-2.224
5	23.000	20.213	2.787	6	21.000	21.678	-0.678
7	21.000	20.102	0.898	8	25.000	24.975	0.025
9	13.000	11.818	1.182	10	2.500	2.500	0.000
11	11.000	13.767	-2.767	12	12.000	15.957	-3.957
13	16.000	14.357	1.643	14	18.000	14.513	3.487

Статистический анализ величины Δ (ПО) позволяет утверждать:

Критерий Ястремского. Значимость = 3.000;

Закон распределения – биномиальный;

Параметры закона:

Среднее = 3.500;

Дисперсия = 1.000;

Асимметрия = 1.299;

Эксцесс = -3.658

Расхождение между эмпирическим и теоретическим распределением носит случайный характер. Следовательно, уравнение (6) есть закон для описания открытой пористости нитридной керамики, молучаемой реакционным спеканием. А совместно правило (6) и статистический анализ есть квантово – флуктуационное описание мезоструктуры открытой пористости нитридной керамики для данных технологических режимов.

Для коэффициента термического расширения (КТР) нитридной керамики такое правило, как правило селективное, имеет уже, естественно, другой вид.

Из результатов статистической обработки величин $\Delta = Y_{\text{э}} - Y_{\text{т}}$ для КТР следует, что величины Δ настолько малы ($T = 293 - 1173^{\circ}\text{K}$), что реализуется только стационарная модель вида (7):

$$\text{КТР}10^6 = - 26.83 d_2^{(2)} (\text{Siсв}) - 2.15\text{S}^{(2)} (\text{Al}) - 0.07\text{S}^{(2)} (\text{Siсв}) - 28.88 \text{P}0^{(3)} (\text{Al}) \quad (7)$$

Вклад включенных параметров, рассчитанный методом исключения (а) и включения (б) составил в %

	Si _{св}	Al	Si _{св}	Al	N
а.	17.3	24.9	26.3	13.3	18.3
б.	21.0	21.5	19.4	19.6	18.5

Таблица 3

Прогноз КТР.10⁶

№	Yэ	Yрасч	Δ	№	Yэ	Yрасч	Δ
1	2.680	2.562	0.118	2	2.510	2.755	-0.245
3	3.070	3.029	0.041	4	2.710	2.741	-0.031
5	2.880	2.836	0.044	6	2.770	2.764	0.006
7	2.670	2.670	0.000	8	3.200	3.200	0.000
9	2.810	2.852	-0.042	10	2.970	2.853	0.117
11	2.800	2.818	-0.018	12	2.860	2.809	0.051
13	2.750	2.792	-0.042				

А термостойкость (ТР) оказывается функцией электронного строения и состава квазиатомов общего кремния в окислительном режиме работы керамики, табл. 4.

$$TR = 779.23 P_1^{(2)} (Si_{\text{общ}}) + 254.08 P_0^{(1)} + 1843.28 \quad (8)$$

Вклад включенных параметров, рассчитанный методом исключения (а) и методом включения (б) составил в %

	Si _{общ}	0
а.	35.5	64.5
б.	35.5	64.5

Таблица 4

Прогноз ТР

№	Yэ	Yрасч	Δ	№	Yэ	Yрасч	Δ
1	968.000	876.960	91.048	2	813.000	962.739	-149.739
3	1138.000	1143.593	-5.593	4	938.000	942.172	-4.172
5	928.000	903.122	34.878	6	973.000	997.445	-24.445
7	1223.000	1130.273	92.727	8	1128.000	1179.364	-51.364
9	1200.000	1196.897	3.103	10	1238.000	1214.430	23.570

Квантово – флуктуационная природа ансамбля мезоструктуры нитридной керамики, отвечающей за термическое расширение материала описывается следующими правилами статистического анализа.

Распределение величин $\Delta = Y_3 - Y_T$ позволяет выявить лимитирующую стадию кинетики взаимодействия общего кремния нитридной керамики с кислородом, определяемую по закону Пуассона:

Критерий Бернштейна. Отклонение от $I = 0.300$

Закон распределения – Пуассона;

Параметры закона:

Среднее = 3.333

Дисперсия = 4.333

Асимметрия = -0,704;

Экссесс = 2.000

Расхождение между эмпирическим и теоретическим распределением носит случайный характер. Вероятность ошибочного отклонения гипотезы о выбранном законе распределения = 0.246.

Результаты статистической обработки позволяют утверждать в технологическом плане, что получение реакционно-спекаемой безпористой керамики целесообразно проводить, используя как газовые среды (азот), так и вакуум.

Результаты моделирования ударной вязкости (a_{293}) при 293°K, среднего предела прочности при статическом изгибе при $T=293^\circ\text{K}$ – σ_{1673} приведены в форме рецептур (9), (10), (11), результаты расчета по ним приведены в таблицах. Как следует из полученных результатов связанный в нитрид и общий кремний, их электронное строение, а также добавки квазиатомов алюминия, бора, иттрия являются необходимыми и достаточными компонентами, описывающими искомые механические свойств: a , σ_{293} , σ_{1673} :

$$a = 5891.23 P_o^{(2)}(N) + 8771.24 P_o^{(2)}(B) - 51.16 E_p(Si_{CB}) - 262.067 \quad (9)$$

Вклад включенных параметров, рассчитанный методом исключения (а) и методом включения (в) составил в %

	N	B	Si_{CB}
а.	37.9	56.1	6.0
в.	27.2	28.7	44.1

Распределение величин $\Delta = Y_s - Y_t$ описывается геометрическим законом, что свидетельствует об отклонении Y_s в результате явлений диффузии дефектов в реакционно-спеченном нитриде кремния. Тем самым по аналогии с предыдущими правилами ансамбли мезоструктуры описываются следующими законами.

Критерий Бернштейна. Отклонение от $I=0.100$;

Закон распределения – геометрический;

Таблица 5

Прогноз а

№	Yэ	Yрасч	Δ	№	Yэ	Yрасч	Δ
1	2150.000	2041.487	108.513	2	2150.000	2219.495	-69.495
3	2355.000	2404.841	-49.841	4	2250.000	2234.633	15.367
5	2250.000	2249.949	0.051	6	1960.000	2021.912	-61.912
7	2254.000	2197.294	56.706	8	2254.000	2138.202	115.798
9	1872.000	1987.207	-115.207				

Таблица 6

Прогноз Y₂₉₃

№	Yэ	Yрасч	Δ	№	Yэ	Yрасч	Δ
1	215.000	206.393	8.607	2	230.000	206.393	23.607
3	225.000	206.393	18.607	4	284.000	206.393	87.607
5	206.000	206.393	-0.393	6	196.000	206.393	-10.393
7	201.000	206.393	-5.393	8	176.000	206.393	-30.393
9	88.200	206.393	-118.193	10	238.000	206.393	31.607
11	193.000	206.393	-13.393	12	196.000	206.393	-10.393
13	441.000	451.884	-10.884	14	519.000	451.884	67.116
15	500.000	479.160	20.840	16	539.000	589.826	-50.826
17	186.000	193.812	-7.812	18	159.000	164.457	-5.457
19	156.000	153.973	2.027	20	147.000	143.489	3.511

Параметры закона :

Среднее = 3.000

Дисперсия = 1.000

Асимметрия = 0.0

Экцесс = 2.000

Расхождение между эмпирическим и теоретическим распределением носит случайный характер. Вероятность ошибочного отклонения гипотезы о выбранном законе распределения = 0.066

$$\sigma_{293} = 38966 \times d_1^{(3)}(Y) - 35.3 E_p(B) + 206,39 \quad (10)$$

Вклад включенных параметров, рассчитанный методом исключения (а) и методом включения (в) составил в %

	<i>Y</i>	<i>B</i>
а.	88.6	11.4
в.	88.6	11.4

Критерий Ястремского. Значимость = 3.000

Закон распределения – геометрический;

Параметры закона:

Среднее = 2.857;

Дисперсия = 8.476;

Асимметрия = 0.786;

Экссесс = 2.152.

Расхождение между эмпирическим и теоретическим распределением носит случайный характер.

$$\sigma_{1673} = -27.76436 \times S_1(Si_{\text{общ}}) + 69923.25 P_o^{(2)}(Al) - 246/2 \quad (11)$$

Вклад включенных параметров, рассчитанный методом исключения (а) и методом включения (в) составил в %

	<i>Si_{общ}</i>	<i>Al</i>
а.	49.1	50.9
в.	49.1	50.9

Таблица 7

Прогноз Y_{1673}

№	<i>Yэ</i>	<i>Yрасч</i>	Δ	№	<i>Yэ</i>	<i>Yрасч</i>	Δ
1	235.000	246.283	-11.283	2	249.000	240.833	8.167
3	235.000	217.567	17.433	4	195.000	214.801	-19.801
5	255.000	238.636	16.364	6	235.000	209.676	25.324
7	225.000	230.827	-5.827	8	157.000	174.614	-17.614
9	92.000	167.280	-75.280	10	184.200	165.734	18.466
11	282.000	165.246	116.754	12	151.000	164.758	-13.758
13	117.600	163.782	-46.182	14	186.000	207.968	-21.968
15	156.000	173.801	-17.801	16	176.000	161.598	14.402
17	162.000	149.396	12.604				

Из анализа табл.6 и 7 следует, что стационарные модели удовлетворительно передают характер изменения величин $\sigma_{293} = 88.2$ и $\sigma_{1673} = 92$ явно выпадают из наблюдаемых закономерностей. Тем более примечательным является тот факт, что стационарная модель справедливо описывает уменьшение прочности на изгиб с температурой, т.е. для опыта 9 $\sigma_{1673} = 167.28$ и $\sigma_{293} = 206.39$. Если значения

средних пределов прочности на изгиб спеченной нитридной керамики в значительной степени зависят от процессов диффузии кислорода в керамику и от характера химических и диффузионных процессов квазиатомов железа, иттрия, алюминия, то технология реакционного спекания также влияет на механические свойства керамики через функциональное поведение квазиатомов в нитриде, например, иттрия, алюминия, бора, но наряду с этим общее содержание кремния в нитридной керамике оказывает существенное влияние на σ_{1673} , что представляется интересным в плане протекания химического процесса в реакционно-синтезируемом нитриде кремния, где и нитридный и свободный кремний оказывают влияние на конечный результат. Полученные результаты и их сравнение с расчетными данными позволяют убедиться в реальной значимости кватерно – флуктуационной природы мезоструктуры вещества, к которым принадлежит и керамика как квазихрупкая среда. Можно показать, что изменение способа получения нитридной керамики не изменяет представления о ней как квазихрупкой среде

Нитридная керамика, получаемая по технологии горячего прессования

Средний предел прочности при статическом изгибе, $T=1673 (1773)^{\circ} K - \sigma_{1673}$ и средний теоретический коэффициент интенсивности напряжений – K_{1C} описываются следующими уравнениями (12), (13), а результаты расчета по этим уравнениям сопоставлены в табл. 8 и 9.

$$\sigma_{1673} = 19.89 E_p (Si_{связн.}) - 1492237.0 p_1^{(3)} (O) + 1945/86 s^3 (Si_{своб}) + 216519.06 d_0^{(2)} (Y) - 1566/42$$

Вклад включенных параметров, рассчитанный методом исключения (а) и методом (б) составил в %

	$Si_{связн.}$	O	$Si_{своб}$	Y
а.	0.3	51.9	0.3	47.5
б.	33.2	16.8	33.2	16.8

Таблица 8

Прогноз Y_{1673}

№	Yэ	Yрасч	Δ	№	Yэ	Yрасч	Δ
1	884.000	741.789	142.211	2	514.000	395.459	118.541
3	510.000	469.980	40.020	4	774.000	528.289	245.711
5	421.000	486.488	-65.488	6	607.000	438.918	168.082
7	553.000	438.918	114.082	8	299.000	481.527	-182.527
9	450.000	458.016	-8.016	10	482.000	439.770	42.230
11	601.000	506.434	94.566	12	602.000	506.434	95.566
13	323.000	507.535	-184.535	14	343.000	460.203	-117.203
15	344.000	495.484	-151.484	16	207.000	499.848	-292.848
17	327.000	439.770	-112.770	18	414.000	460.121	-46.121
19	251.000	507.535	-256.535	20	327.000	438.781	-111.781
21	492.000	499.848	-7.848	22	466.000	473.211	-7.211
23	503.000	506.637	-3.637	24	390.000	370.547	19.453
25	550.000	479.906	70.094	26	766.000	507.535	258.465
27	406.000	437.160	-31.160	28	536.000	451.230	84.770
29	486.000	396.035	89.965	30	544.000	396.035	147.965
31	575.000	468.352	106.648	32	575.000	434.305	140.695
33	371.000	434.305	-63.305	34	417.000	424.383	-7.383
35	456.000	434.305	21.695	36	508.000	510.199	-2.199
37	444.000	510.199	-66.199	38	397.000	439.367	-42.367
39	456.000	510.199	-54.199	40	501.000	468.352	32.648
41	406.000	443.445	-37.445	42	423.000	468.742	-45.742
43	374.000	476.332	-102.332	44	525.000	477.535	47.465
45	417.000	436.936	-19.926	46	387.000	446.250	-59.250

Критерий Бернштейна. Отклонение от $I = 0.100$

Закон распределения – геометрический.

Параметры закона:

Среднее = 4.600

Дисперсия = 13.378

Асимметрия = 0.589

Экцесс = -1.709

Расхождения между эмпирическим и теоретическим распределением носит случайный характер. Вероятность ошибочного отклонения гипотезы о выбранном законе распределения = 0.016.

По существу влияние диффузии кислорода и концентрация квазиатомов иттрия определяет стационарную и динамическую модель, позволяющую точно с вероятностью ошибочного отклонения гипотезы о выбранном законе распределения (= 0.016) описать искомое свойство δ_{1673} . Как акцептор кислорода в

качестве таковых в нитридной спеченной и горячепрессованной керамике выступают связанный в нитрид кремний и свободный кремний.

$$K_{1c} = -223.57 P_1^{(3)} (Si_{\text{своб}}) - 13.44 S^1 (O) - 15.38 \quad (13)$$

Вклад включенных параметров, рассчитанный методом исключения (а) и методом включения (б) составил в %

	$Si_{\text{своб}}$	O
а.	40.7	59.3
б.	40.7	59.3

Таблица 9

Прогноз K_{1c}

№	Yэ	Yт	Δ	№	Yэ	Yт	Δ
1	5.800	6.667	-0.867	2	4.600	6.599	-1.999
3	4.400	4.764	-0.364	4	7.500	6.667	0.833
5	8.000	7.271	0.729	6	7.200	6.553	0.647
7	6.500	6.553	-0.053	8	7.000	8.189	-1.189
9	9.200	6.936	2.264				

Критерий Бернштейна. Отклонение от $I = 0.300$

Закон распределения – геометрический.

Параметры закона:

Среднее = 3.000

Дисперсия = 4.000

Асимметрия = 0.0

Экссесс = 2.000

Расхождение между эмпирическим и теоретическим распределением носит случайный характер. Вероятность ошибочного отклонения гипотезы о выбранном законе распределения = 0.110.

Заключение

1.Используя представления о квантово – флуктуационной мезоструктуре природы вещества методами модельно-статистического анализа и анализа статистической достоверности, удалось найти и вычислить вклад электронного строения и состава квазиатомов ансамблей, влияющих на физико-химические свойства нитридной керамики, получаемой по различным технологиям.

2. Найдены правила в форме уравнений, позволяющие составлять рецептуру нитридной керамики, а также использовать электронные аналоги – заместители для предсказания искомых физико-химических (плотность кажущаяся, пористость открытая, средняя линейная усадка, коэффициент термического расширения, термостойкость) и механических (предел прочности при статическом изгибе, ударная вязкость, коэффициент интенсивности напряжений) свойств нитридной керамики.

3. Стационарные модели, описывающие физико-химические и механические свойства нитридной керамики по различной технологии, с высокими коэффициентами корреляции модели (ККМ) позволяют выделить функциональные, избирательные (необходимые и достаточные аргументы для описания искомого свойства как в форме состава нитридного кремния (связанный кремний), так и свободного, а также примесей квазиатомов элементов магний, бор, железо, алюминий, иттрий, вклад подрешетки азота и кислорода в описании искомого свойства. Фактически обнаружено, что не только матрица нитрида, но и добавки селективно влияют на отдельные физико-химические свойства с температурой. При этом наблюдается симбатность в изменении свойств и состава, электронного строения квазиатомов.

4. Динамические модели, описывающие отклонение свойства в форме величин $\Delta = Y_3 + Y_T$ позволяет с заданной степенью безошибочного распознавания получить закон распределения, описывающий отклонение экспериментальной величины Y_3 от величины расчета по стационарной модели Y_T . Этот результат, получаемый в форме функции распределения, описывает механизм дефектообразования (кинетическая область – закон распределения Пуассона; диффузионный процесс – геометрическое, биномиальное распределение, сводящееся к уравнению типа Фоккера – Планка), свидетельствуя о законе флуктуации ансамблей квазиатомов m в мезоструктуре зернистой среды.

ЛИТЕРАТУРА

Kutolin S.A. & G.M.Pisichenko & A.S.Kapran.1996. Computer models of constructional properties steels . Novosibirsk: Chem. Lab.NCD.

Морс Ф.М.,Фешбах Г.Методы теоретической физики.М.-Л.-ИИЛ,1958.-т.1.-стр.365,781.

Физико-химическая механика зернистой среды как функция ансамблей мезоструктуры на примере разрушения стекла и бетонов

РЕФЕРАТ: Показано, что теория КФМ – ТТ, рассматривающая физико – химическую среду как мезоструктуру квантово – флуктуационных ансамблей физико – химического строения вещества, пригодна для описания разрушения бетонов. При этом известное соотношение Гриффитса - Ирвина (ГИ) есть частный случай КФМ – ТТ, базирующейся на теории КЛОП и КРЭП, а сама мезоструктура, как частный случай, есть область наносостояний.

Теория КЛОП КФМ – ТТ и квазихрупкое разрушение (КваХР)

Квантово – флуктуационная модель твердого тела (КФМ – ТТ) описывает мезоструктуру вещества как флуктуацию ансамблей квазиатомов, описываемых как коллективи-зированных, локализованных, остовных и поляронных состояний, т.е. КЛОП – состояний, квазиатомов.

Решая конкретную проблемную ситуацию о природе разрушения твердого тела (чисто физическая природа такого разрушения - Седов Л.И.) или физико-химическая (Барен-блатт Г.И.) Ишлинский А.Ю. указал на сосуществование таких явлений в реальности. Покажем, что теория КЛОП КФМ-ТТ подтверждает сказанное Ишлинским.

Пусть полная энергия E основного состояния валентных электронов, принимающих участие в образовании ковалентных связей между атомами мезоструктуры, описывается уже известным соотношением с учетом числа коллективи-зированных электронов N_k :

$$E = \frac{2.21}{r_s^2} N^{2/3} - \frac{0.916}{r_s^2} N^{1/3} + 0.62 N^{4/3} L n r_s ,$$

где $r_s = 1/a_0$ радиус сферы Вигнера - Зейтца в боровских радиусах a_0 .

Если мы ограничимся только первым членом слагаемого приведенного уравнения для простоты понимания окончательного результата, учитывая в дальнейшем, что $l = r_s \cdot a_0$ и полагая:

$$E = \frac{2.21}{l^2} N^{\frac{5}{3}} = WN^{\frac{5}{3}},$$

то, по крайней мере, можно считать, что часть энергии будет расходоваться в том числе и на создание поверхностной энергии трещины Π . При этом энергия W с учетом поперечного сжатия и продольного растяжения плоской пластины может быть определена в форме:

$$\begin{aligned} \Pi &= 4\gamma \cdot l = WN_k^{\frac{5}{3}} - WN_k^{\frac{5}{3}} \cdot v^2 = WN_k^{\frac{5}{3}}(1 - v^2), \\ W &= \frac{4\gamma \cdot l}{N_k^{\frac{5}{3}}(1 - v^2)}, \end{aligned}$$

откуда получаям аналог теории Гриффитса - Ирвина в форме:

$$R^2 l = \frac{2E \cdot \gamma}{N_k^{\frac{5}{3}}(1 - v^2)}.$$

Таким образом, если поверхностная энергия трещины γ есть затраты полной энергии на разрыв ковалентных связей между атомами в мезоструктуре ансамбля в условиях поперечного сжатия $WN_k^{5/3}$ и продольного растяжения $WN_k^{5/3}v^2$, то полученный критерий прочности Ирвина-Гриффитса в явном виде включает в себя параметр N_k , определяющий характер ковалентных связей ансамбле мезоструктуры между атомами.

Так как единичная ковалентная связь определяется парой электронов, когда полагается, что $N_k=2$, а $N_k^{5/3}=3.174801$, то уравнение может быть переписано как:

$$R^2 l \approx \frac{2E\gamma}{\pi(1 - v^2)},$$

что практически тождественно критерию ГИ. Однако в данном случае этот критерий получен из соображений теории КЛОП КФМ-ТТ! Если усложнить условие в форме:

$$E = W_1 N_k^{\frac{5}{3}} - W_2 N_k^{\frac{1}{3}}$$

то для поверхностной энергии Π трещины получаем:

$$\Pi = W_1 N_k^{\frac{5}{3}} - W_2 N_k^{\frac{1}{3}} = 4\gamma \cdot l,$$

Если величины энергий W_1 и W_2 сравнимы с величиной энергии W , то получаем:

$$4\gamma \cdot l = W (N_k^{\frac{5}{3}} - N_k^{\frac{1}{3}}) = \frac{2R^2 l^2}{E} (N_k^{\frac{5}{3}} - N_k^{\frac{1}{3}}).$$

Откуда по аналогии имеем критерий:

$$R^2 l = \frac{2E\gamma}{N_k^{\frac{5}{3}} - N_k^{\frac{1}{3}}}.$$

Полученный критерий позволяет уяснить себе физико-химический смысл коэффициента Пуассона. Поперечное растяжение мезоструктуры соответствует перераспределению коллективизированных электронов в ковалентной связи между атомами вещества. Действительно, если полагать:

$$N_k^{\frac{5}{3}} = v^2 + N_k^{\frac{1}{3}},$$

то условие критерия будет иметь вид:

$$R^2 l = \frac{2E\gamma}{N_k^{\frac{1}{3}}(1-v^2)},$$

а при величине $N_k=2$ тождественно критерию Гриффитса - Ирвина. При этом величина

$$v = \sqrt{N_k^{\frac{5}{3}} - N_k^{\frac{1}{3}}},$$

близка критическим значениям коэффициента Пуассона.

Фактически из полученных соотношений следует вывод о возможности включения сил химического взаимодействия

между атомами в рассмотрение критерия прочности ГИ - хрупкого состояния. Пусть разрыв ковалентных связей между атомами в конденсированном состоянии тождественен процессу образования дефектов, тогда для $N_k \approx 2$ и заданной функции распределения $F_{n\lambda}$ дефектов n в области λ поверхностная энергия γ связана с эффективной поверхностной энергией $\gamma_{\text{эфф}}$ реального квазихрупкого состояния соотношением: $\gamma_{\text{эфф}} = \gamma / F_{n\lambda}$, можно записать критерий прочности в форме;

$$R^2 l = \frac{2E\gamma}{\pi(1-\nu^2)F_{n\lambda}}.$$

И тем самым решение оказывается связанным с распределением числа дефектов n в области λ некоторой длины трещины l (разрыва зернистости) при заданных упругих величинах E , ν , прочности R и поверхностной энергии γ .

Механизм дефектообразования, приводящий к отклонению модельных значений модуля упругости и прочности мезоструктуры от экспериментально наблюдаемых величин есть закон Пуассона, для которого $F_{n\lambda}$ лежит в пределах $\lambda = 2,3 \div 2,5$. Поэтому $F_{n\lambda}$ может быть вычислена по формуле:

$$F_{n\lambda} = \frac{\lambda^n \cdot e^{-\lambda}}{n!}$$

при различных значениях ансамбля мезоструктуры n .

Полагая, что совокупность n есть "ансамбль мезоструктуры" дефектов, тогда при $n = 2 \div 4$ или даже кластер, когда $n \geq 6$, можно определить значения функции распределения при этих условиях.

По крайней мере, оказывается, что при заданных колебаниях n и λ величина $1/F_{n\lambda}$, что как раз и близко по данным Ю.П.Райзера наблюдаемым отклонениям в оценке экспериментальной величины R от расчетной величины для реального квазихрупкого разрушения мезоструктуры.

Тогда, задаваясь величинами E , R , найденными в форме функции состава и электронного строения квазиатомов мезоструктуры, а также величинами n , λ и γ , можно получить сведения о размерах трещин, например, в бетоне при нагружении и сравнить их с результатами натуральных измерений,

Анализ свидетельствует о возможности качественного перехода при различном соотношении между величинами E и R от упругой к пластической деформации стекла.

Определение максимальных и минимальных размеров трещин (21,78 мм и 1,23 мм) при различных фиксированных значениях $E = 4900 \div 9001 \text{ кг/мм}^2$ и прочности R с $600 \div 4500 \text{ кг/см}^2$ в зависимости от распределения дефектов и величины ν позволяет по предложенной методике оптимизировать как составы, так и технологические режимы, существенным образом влияющие на дефектность безоструктуры.

Использование методов модельно-статистического прогноза позволяет разработать методику расчета модуля упругости материала с учетом состава и электронного строения его компонентов. Адекватность и точность методики нахождения зависимости "составов, электронное строение — модуль упругости" подтверждены высоким коэффициентом корреляции модели 0,95.

Удается описать процесс разрушения бетона с позиции - физико-химических представлений квазиатомкой модели вещества (КваМВ), как результат разрыва ковалентных связей с образованием дефектов, распределенных по закону Пуассона-Смолуховского, приводящих к возникновению трещин. Получена модель реального квазихрупкого разрушения (КваХР), например, стекла с соответствующими критериями прочности, как для поперечного, так и для продольного сжатия. Учет электронного строения компонентов позволил получить критерии прочности, включающие параметр, определяющий характер ковалентных связей между квазиатомами в стекле.

На основе анализа разности Δ между экспериментальными и расчетными значениями модуля упругости прочности стекла и выявления ее функции распределения, установлено, что механизм дефектообразования в стекле, приводящий в конечном счете к появлению трещин и разрушению, преимущественно носит характер валентных флуктуаций при химическом взаимодействии окислов в стекле. Предложенные уравнения, адекватно описывающие кинетику дефектообразования в стекле, дают возможность количественно определить число дефектов в заданной области $F_{пл}$. Таким образом, появляется перспектива повышения прочности стекла путем изменения поверхностной и объемной плот-

ности дефектов с изменением температурно-временной обработки стекла, влияющей на модель микроскопического квазиупругого состояния стекла и его прочность.

Модель квазихрупкого разрушения бетона.

Можно сказать, что рассмотренная модель квазихрупкого разрушения композиционной зернистой среды пригодна для бетона, представляющего собой многокомпонентный материал, на физико-механические свойства которого влияют множество факторов. Часть этих факторов не может быть регламентирована на стадии проектирования конструкций и не контролируется в процессе строительства. Поэтому очень важно, чтобы для прогнозирования требуемой характеристики с разумной точностью можно было бы воспользоваться значительно меньшим числом факторов.

В расчетах конструкций нормируются главным образом две характеристики бетона: прочность $R_{пр}$ и модуль упругости E . При изготовлении конструкций осуществляется контроль только за фактической величиной прочности бетона. При этом подразумевается, что обеспечение заданной прочности бетона гарантирует и проектную величину модуля упругости. Многочисленные опыты показывают, что фактическая величина модуля упругости значительно отличается от нормируемой по прочности.

Рассмотрим связь между прочностью и модулем упругости бетона, исходя из современного представления о силах молекулярного сцепления и влиянии на реальную прочность микротрещинообразования в твердых телах.

С этой целью возьмем некоторые соотношения, позволяющие подойти к вычислению прочности бетона $R_{пр}$. Принимая величину сжимаемости χ исследуемых образцов как отношение среднего значения деформаций $u_{ср}$ и величины напряжения σ_H , получим:

$$\chi = \frac{u_{ср}}{\sigma_H}$$

Для определения коэффициента поперечных деформаций ν воспользуемся соотношением, взятым из работы [14]:

$\chi \cdot E = 8(1-2\nu)$, где E - модуль упругости бетона по секущей: $E = \sigma_n / \epsilon_{cp}$. После подстановки значений величина коэффициента поперечной деформации оказалась равной для всех бетонов: $\sigma_n / \epsilon_{cp} = 8(1-2\nu)$, откуда $\nu = 0.437$.

Этот результат соответствует данным О.Я.Берга [15], который утверждает, что в бетоне при напряжениях близких к разрушающим, коэффициент поперечной деформации по величине приближается к 0,5, т.е. приближается к наибольшей теоретически возможной величине для сплошного тела.

Для квазихрупкого состояния бетона полагаем, что поверхностная энергия бетона связана с эффективной энергией реального состояния бетона соотношением: $\gamma_{эфф} = \gamma / F_{пл}$, $F_{пл}$ - функция распределения в цементном камне пор гелевого сростка заданной микроскопической конфигурации. Пусть конфигурация пор наследует конфигурацию гелевого сростка. Тогда, если конфигурация сростка представляет двойной тетраэдр с совмещенным основанием, то для 6-граней сростка функция распределения пор в гелевом сростке будет не более величины $F_{пл} \leq 1/6 \leq 0.17$. Пусть эффективная поверхностная энергия $\gamma_{эфф}$ на единицу длины сростка размером r , равная $\gamma_{эфф} / r$ соответствует поверхностному натяжению окружности. Пусть A - есть величина обратная KH - безразмерному критерию деформации усадки. Тогда будем иметь для $\gamma_{эфф} / r$:

$$\gamma_{эфф} / r = \gamma / r \cdot F_{пл} = 2 \cdot \pi / KH, \text{ откуда: } \gamma / r = 2 \cdot \pi \cdot F_{пл} / KH \text{ и } A = 1 / KH.$$

В рамках рассматриваемой микроскопической модели квазихрупкого состояния бетона по аналогии с рассмотренной формулой Гриффитса-Ирвина и с учетом $\gamma_{эфф} / r$ прочность бетона определяется:

$$R_{np}^2 = \frac{2E\gamma'_{эфф}}{\pi(1-\nu^2)r} = \frac{2E}{\pi(1-\nu^2)KH} = \frac{2EA}{\pi(1-\nu^2)}$$

$$R_{np} = \sqrt{\frac{2E}{\pi(1-\nu^2)KH}} = \sqrt{\frac{2EA}{\pi(1-\nu^2)}}$$

Для расчета прочности бетона воспользуемся данной формулой, при этом принимаем $\nu = 0.437$, величину $A = 0.1 \div 1.5$ с шагом 0,1, что соответствует интервалу деформаций усадки $KH = 10 \div 0.67$,

Все данные по расчету приведены в табл. , из которых видно, что расчетные величины прочности бетонов оказались близки наблюдаемым .Связь критерия деформаций усадки с прочностью и модулем упругости определялась по формуле:

$$KH = \frac{2E}{R_{np}^2 \cdot \pi(1 - \nu^2)}$$

Эта связь была проанализирована на примере экспериментальных данных по определению прочности и модуля упругости в общей еложности на 166 бетонах в работах [Нижевьясова В.В., 1969. А потому КН- критерий Нижевьясова]. В этих работах исследовались бетоны и растворы различных составов. Их прочность колеблется в значительных пределах 15 ÷ 90 МПа. Бетоны и растворы были изготовлены на цементах самого широкого минералогического состава с добавками и чистоклинкерные. Кроме этого, в работе [Шейнич Л.А., 1987] исследовались шлакощелочные бетоны.

Различными были и заполнители. Для всех 166 бетонов и растворов по формуле был определен критерий КН. Результаты этого расчета приведены в табл., отражающие связь прочности бетона с критерием КН. Данные материалы указывают на устойчивую связь прочности бетона с критерием КН. Этот факт подтверждается и по данным нормативных документов [СНИпов]. При этом, зависимость $R=f(KH)$ хорошо описывается гиперболой вида:

$$R = 11,316 + \frac{43,332}{KH}, \text{ МПа.}$$

Таблица

Расчётные (р) и экспериментальные (э) [Нижевьясов В.В., 1969, 16] значения прочности бетонов R_{np} , МПа

№	A	КН	E, кг/см ²	R_{np} , (р/э)	Стр.лит. [16]
1	0,1	10	88,7	-	-
2	0,20	5,00	$1,5 \cdot 10^5$	154/151	237
3	0,3	3,30	$1,7 \cdot 10^5$	200/210	235
4	0,40	2,50	$6,05 \cdot 10^5$	254/253	241
5	1,20	0,83	$3,7 \cdot 10^5$	540/506	236
6	1,40	0,71	$3,5 \cdot 10^5$	623/622	240
7	1,50	0,67	$3,6 \cdot 10^5$	650/647	242

Анализ микроскопического состояния композиционной зернистой среды позволяет убедиться путем использования

статистического, модельного методов расчетов, что физико-механические и прочностные свойства таких материалов как керамика, стекло, бетон можно рассчитать с единых позиций квазиатомного строения вещества, кинетики и динамики флюктуации элементов мезоструктуры композиционного материала и получить правила нанотехнологических рецептов построения таких сред с заданными свойствами.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА¹

1. Регель В.С., Слуцкер А.И., Томашевский. Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560с.
2. Лыков А.В. Теория сушки. М.: Энергия, 1968. 455 с.
3. Райзер Ю.П. Физические основы теории трещин хрупкого разрушения. - Успехи физ. наук, 1970. Т. 100, вып.2, 346 с.
4. Куголин С. А., Куголин В. А. Структурно-теплофизическая теория вязкости магматических.. расплавов. Новосибирск, 1988. 32 с. (Ин-т геолог, и геоф. СО АН СССР; Препринт № 15).
5. Овчинников П.Ф. Виброреология. Киев: Наук Думка, 1983, 273 с.
6. Трошин В.В., Куголин С.А., Мулер П.Б. и др. Моделирование физико-химических и механических свойств нитридной керамики //Тез. докл. XI.Всесоюзной конф, "Конструкция и технология получения изделий из неметаллических материалов", М., 1988. С. 15-16 .
- 7.Куголин С.А., Нейч А.И. Физическая химия цветного стекла. М.: Стройиздат, 1988, 294с.
- 8.Ландау Л.Д., Лифпиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука,1965,с.29.
9. Griffith An The phenomenon of rupture and flow in solids //Phyl. Trans. Rey. Soc, ser. A.-1920,-v.221.- p,165.
10. Irvin G. Fracturing of metals,-Clewland,ASM,1948,-p.147,
11. Баренблатт Г.И. О некоторых вопросах механики хрупкого разрушения// Механика тв. тела. 1968. № 6. С. 153-164.

¹ . совместно с В.В.Нижевясовым, С.Н.Рябовым, С.А.Шининым. Деп. ВИНТИ № 5708-В90,1990.

12. Седов Л.И. О статье Г.И.Баренблатта "О некоторых вопросах механики хрупкого разрушения" //Механика. тв. тела, 1968. № 6. С. 164-168.
13. Ишлинский А.Ю. Сопоставление двух моделей развития трещин в твердом теле //Механика тв. тела. 1968. № 6. С. 16-177.
14. Дебай П. Избранные труды, М: Наука, 1987.- 458с.
15. Берг О.Я. Некоторые вопросы теории деформаций и прочности бетона //Известия вузов. Строительство и архитект., 1967. № 10. С. 41-55.
16. Нижевясов В.В. Влияние состава цементов на усадку высоко-копрочных бетонов мостовых конструкций; Дис. канд. техн. наук. Новосибирск, 1969, 200 С.
17. Шейнич Л.А. К вопросу использования теории подбора в технологии бетона //Известия вузов. Строительство и архитект. 1987. №2. С. 97-61.
18. Писанко Г.Н. Исследование прочностных и деформативных свойств высокопрочных бетонов //Выпуск № 36, ЦНМИСа. М.:1960, 26с..
19. СНиП 2.05.03-64. Мосты и трубы.. М., 1985. 199 с.
20. СН 365-67. Указания по проектированию железобетонных и бетонных конструкций железнодорожных, автодорожных и городских мостов и труб. М., 1967. 145с .

Природа квантово – флуктуационных ансамблей мезоструктуры на примере физико – органической химии

РЕФЕРАТ: Квантово – флуктуационные ансамбли мезоструктуры на примере физико – органической химии в рамках модели КЛОП позволяют установить и рассчитать природу действия одорантов веществ в разделе метакимии.

Введение. Молекулярная рецепция одорантов

Душистые вещества (одоранты) воспринимаются избирательными нервными клетками или системой клеток, называемых биологическими молекулярными рецепторами. В них происходит трансформация обонятельного, вкусового сигнала в нервные импульсы. И хотя природа такого преобразования не ясна, но уже сам принцип "от клетки к клетке" позволяет предположить существование и другого не менее фундаментального принципа (по аналогии и с тем, что "подобное растворяется в подобном"), принципа синэргизма, который можно формулировать так применительно к кинетике распространения одорантов и движению живых организмов, как взаимозависимой системы: *"движение живых организмов осуществляется в форме импульсов, а потому и усвоение внешнего сигнала рецепторами преобразуется в нервные импульсы"*, т.е. "усвоение информации молекулярными рецепторами осуществляется от импульса к импульсу".

Антенны молекулярных рецепторов представляют собой клеточные выросты плазматических мембран, содержащие белки для данного вида рецепции, т.е. специфичны по своему назначению, и состоят их микровилл и являются результатом дифференцировки ресничек, жгутиков и их производных, в образования которых входят фибриллярные белки, жгутики которых построены по принципу: $9 \cdot 9 + 2$ или $9 \cdot 2 + 0$, т.е. имеют по девять пар фибрилл на периферии и одну или ноль в центре.

Восприятие импульсов от одорантов и преобразование их рецепторами в нервные импульсы не происходит, естественно, одновременно, но можно предположить, что такие импульсы в своей начальной стадии последовательны, т.е. за первым импульсом следует второй в последовательности: 1, 1. Тогда по отношению к этой паре импульсов следующая пара будет точно такой же, но предыдущая будет

восприниматься рецеп-тором как $1+1=2$. И потому каждый следующий импульс, например, равный 3 будет суммой предыдущего и последующего импульсов, т.е. $3=1+2$. Практически это означает, что импульсы воспринимаются молекулярными рецепторами по некоторому "закону", ряд импульсов которого совпадает с рядом последовательности чисел Фибоначчи, столь существенными в теории поиска². Если же молекулярные рецепторы строго избирательно настроены на восприятие и преобразование импульсов одорантов в нервные импульсы в форме ряда последовательности чисел Фибоначчи, то такой поиск позволяет говорить: о стратегии поиска (L) и результате стратегии поиска (P) биологическим объектом одоранта. Поскольку, например, у насекомых, три аспекта жизнедеятельности: питание, спаривание, кладка яиц связаны с обонятельной рецепцией молекул одорантов, то определить результат стратегии поиска (P) молекулярными рецепторами можно, если понять какова стратегия поиска (L) насекомых, которые ориентируются по "языку запаха", выделяемых ими специальными одорантами — феромонами.

Общественные насекомые — муравьи выделяют феромоны сигналов тревоги, пути к запасам пищи, самки тутового шелкопряда *Bombyx mori* половой одорант — аттрактант бомбикол. Высокая чувствительность молекулярных рецепторов обоняния показывает (для возбуждения самца *Bombyx mori* достаточно всего 2500 молекул бомбикола, т.е. 10^{-18} г в 1см^3 растворителя), что запах переносится молекулами. Пороговая концентрация душистых веществ, воспринимаемая человеком, составляет для скатола $4 \cdot 10^{-7}$, для тринитробу-тилтолуола $5 \cdot 10^{-9}$ мг/л. Ориентация по запаху установлена для многих организмов — млекопитающих, рыб, собак и т.д.³

Определив стратегию поиска (L), как форму движения живых организмов и поняв принцип молекулярной рецепции запаха (α), т.е. превращения импульсов феромона в нервные импульсы живого организма, можно полагать, что результат стратегии поиска (P) будет функцией этих величин $P = F(L, \alpha)$.

Резонансная, вибрационная или квантовая теория рецепции запаха потому и оказалась не состоятельной, рассматривая резонанс атомных колебаний молекул одоранта и молекулярных структур рецептора, что не обращала внимание на импульсный характер поступления одоранта к рецептору и импульсный характер трансформации молекулярным рецеп-тором нервного сигнала. Следуя принципу, открытому еще Ж.Фабром, о том, что "насекомые это живые автоматы, заведенные на всю жизнь для механического выполнения определенного цикла операций", можно утверждать, что принцип "от клетки к клетке" — "от импульса к импульсу" и есть принцип преобразования импульса молекулярного феромона в

². Воробьев Н.Н. Числа Фибоначчи. М.: Наука, 1978. 140с.

³. Райт Н.Х. Наука о запахах. М.: Мир, 1996. 224с.

нервный импульс рецептора. Но если такую закономерность принять в форме ряда чисел Фибоначчи, то в соответствии с теорией поиска работы "автоматов — насекомых" результат стратегии поиска (P) есть стратегия поиска (L), ограниченная условиями скорости передачи импульсов последующего к предыдущему в ряду чисел Фибоначчи: 1,1, 2,5,8,13,21,34,55..., где α приобретает смысл при числе импульсов больше 3:

$$\alpha = \frac{5}{3}, \frac{8}{5}, \frac{13}{8}, \frac{21}{13}, \frac{34}{21}, \dots$$

А по теории автоматов результат стратегии поиска есть величина (P), равная:

$$P = \frac{L}{\alpha}$$

Тем самым, если величина α есть "форма ограничения" результата стратегии поиска принципа "от импульса к импульсу", а по существу величина, равная "золотому сечению", то величина L как стратегия поиска должна описывать кинематику движения живых организмов, используя принцип "от импульса к импульсу", в рамках которого, в том числе и насекомые, как автоматы, заведенные для выполнения трех аспектов жизне-деятельности (питание, спаривание, откладка яиц). Такая кинематика должна учитывать, с одной стороны, само распространение например, аттрактанта, феромона весьма малой концентрации в единице объема пространства движения с учетом ориентации живых организмов, а с другой, саму импульсную кинематику движения живого организма, ориентация которого задается молекулярной структурой рецептора, улавливающего по принципу "от импульса к импульсу" импульсы перемещения аттрактанта в пространстве и превращения его в нервный импульс - реакцию.

Тем самым кинетика распространения феромона, кинематика движения живого организма и кинематика импульсной трансформации молекул феромона в нервный импульс представляется примером своеобразного гомеостаза — равновесия в системе феромон — живой организм — молекулярный рецептор. И этот гомеостазис есть форма синергетики - метода, лежащего в основании метахимии⁴.

Кинематика живых организмов, мезоструктуры одорантов и механизм рецепции

Проф. МГУ Кобозев Н.И. еще в 1948г. в биологическом отделе Бюллетеня МОИП опубликовал свою работу, посвященную теории векторно - броуновских процессов и законам биологической кинематики⁵, где как раз и описал "явление векторно - броуновской стратегии поиска" живых

⁴ .Кутолин С.А. Метахимия IV. Химический дизайн «электрон – мезоструктура». В сб. «Химический Дизайн», Новосибирск: Chem. Lab. NCD, 2004. -с. 7-20.

⁵ .Кобозев Н.И. Бюлл.МОИП,биол.отд.,т53 (1),1948.

организмов, перемещающихся по принципу "от импульса к импульсу". Любопытно отметить, что председатель Математического Комитета, основатель Американского журнала "Математическая Биофизика" проф. Рашевский Н.П. в своих письмах дискутировал этот вопрос с проф.Кобозевым. По крайней мере такое письмо от 9.10.1958г. имеется в архиве ученого. Уже после смерти ученого З.А.Терентьева опубликовала серию работ по кинематике движения живых организмов, где рассматривала применимость теории броуновского движения живых организмов и средней длительности пробега как собственного параметра этого движения, дала аргументированный метод определения степени упорядоченности движения живых организмов (η) и попыталась оценить количество информации, усваиваемой живыми организмами из окружающей среды⁶.

Повидимому уравнения движения таких векторно - броуновских объектов сначала было дано Марианом Смолуховским⁷. Решение такого вида уравнений для сравнительно редких явлений в общем объеме поиска движения приводит к формуле распределения Пуассона с вероятностью распределения (P), которая может быть определена как вероятность стратегии поиска:

$$P = \frac{\lambda^n \cdot e^{-\lambda}}{n!}$$

В данном случае λ - область распространения импульсов от импульса к импульсу для числа n - объектов движения.

Но, если форма движения живых объектов понята как векторно - броуновское движение во времени и пространстве, приводящее к указанной величине вероятности стратегии поиска в области распространения импульсов движения и нервной реакции живых организмов, то какова же форма броуновского движения молекул одорантов, число которых в общем объеме пространства невелико по сравнению с самим объемом этого пространства. Кинетика распространения такого броуновского движения молекул, улавливаемых живыми организмами в качестве феромонов, скорее всего может быть описана

⁶ .Терентьева З.А. Теоретическая и экспериментальная биофизика(Межвузовский сборник). Калининград: КалГУ,1976. вып. 6. с.102 -131.

⁷ .Smoluchowski M.V. Bull.Intern. de l'Ac.sci.de Cracovie,1906.202.

достаточно сложными уравнениями Фоккера - Планка. Рассматривая физико-химические процес-сы как формы броуновского движения с функцией распреде-ления вероятности P любых частиц мезоструктуры сортов i, j , общее число которых ω , уравнение Фоккера–Планка для координат φ_i, φ_j и времени t в соответствии с работами А.Н.Колмогорова:

$$\frac{\partial P_{ik}}{\partial t} = TP_i + \sum A_{ik} \frac{\partial P_{ik}}{\partial \varphi_i} + \sum_i \sum_j B^{ik}(y) \frac{\partial^2 P_{ik}}{\partial \varphi_i \partial \varphi_j}$$

где T - ивариант.

К аналогичному и независимому решению приходит и проф. С.С.Васильев Кинетический анализ реакций для кон-центра-ции n_i, n_j любых частиц сортов i, j , общее число которых равно ω для любого числа сортов частиц записывается в форме уравнения:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = U_i + \sum_j a_{ij} n_j + D_i \Delta n_i$$

где a_{ij} – коэффициент,

выражающий обобщенную константу скорости реагирования частицы сорта j , в результате чего появляется сорта i ; U_i – скорость процессов, приводящих к появлению частиц сорта i , которые не связаны с реагиро-ванием частиц сорта j ; D_i – физический коэффициент диффу-зии частиц сорта; Δ – знак оператора Лапласа. Сравнивая эти уравнения, убеждаемся, что уравнение Фоккера–Планка представляет собой более общую запись второго уравнения в категориях функций распределения частиц P для сортов i и j . По существу уравнение Фоккера–Планка описывает такой вероятный процесс, который называется в математике марковским процессом в непрерывном времени и описывает явление диффузии (третий член уравнения). Кинетике взаимодействия частиц, второй член в уравнении – соответствует марковский процесс в дискретном времени, решением которого для уравнения вида является распределением Пуассона.

$$\frac{dP_{ik}(y)}{dt} = \sum A_{ik} P_{ik}(y)$$

Полученные результаты позволяют утверждать, что физико -органическая химия восприятия молекулярными рецепто-рами живых организмов молекулярных одорантов восприни-мается от импульса к импульсу

именно в силу иерархии аналогии (синэргизма) в кинематике движения живых организмов и кинетики распространения молекулярных феромонов. Именно векторно - броуновская форма движения живых организмов и аналогичная форма движения малого количества феромона в общем объеме пространства приводит к взаимно однозначной ориентации во времени пространстве системы молекулярный феромон \leftrightarrow молекулярный рецептор, взаимодействие (узнавание которых) происходит в пространстве "от импульса к импульсу", эффект, который можно рассматривать по аналогии с туннельным эффектом, как "эффект опережения" — молекулярный феромон "причина" \leftrightarrow молекулярная рецепция "следствие".

Тем самым в кинематике живых организмов и кинетике одорантов имеет место единая векторно - броуновская форма по принципу "флюктуации" взаимодействия нервных импульсов и распространяемых одорантов. На первый взгляд кажется исключительно важным только понимание тонкой структуры взаимодействия мембран клеток обонятельного эпителия, его структур с молекулами душистых веществ. В этом смысле безусловно работы Монкриффа(1951)⁸ и Эймура(1962)⁹ заслужили самого пристального внимания со стороны структуралистического подхода к пониманию механизма рецепции запаха. В работах¹⁰ предложена оригинальная компьютерная модель обонятельной луковицы (ОЛ). В этих работах осуществлена проверка адекватности нейронной модели биологическому прототипу проведенных компьютерных экспериментов.

Полученные результаты свидетельствуют, что модель способна воспроизводить "незапрограммированные" феномены, по своей сути аналогичные психофизическим феноменам, характерным для обоняния¹¹. В этом плане было интересно понять, в какой мере электронно -

⁸ .Moncrieff R.W. The Chemical Senses. J.W.,New York,2nd Edition,1951.

⁹ .Amoore J.E. The Stereochemical Theory of Olfaction. - Special.Suppl., N 37,pp.1-23,1962.

¹⁰ .Воронков Г.С.,Изотов В.А. Нейронная сеть для представления о обработке информации на первом синаптическом уровне обонятельной системы.//Всеросс. Научно-техн. конференция"Нейроинформатика-99".Сб.науч.трудов.ч.1.М.: МИФИ, 1999.с.155-162:Изотов В.А.,Воронков Г.С. Биофизика, 1999. т.44, вып.1,с.120-122.

¹¹ .Бронштейн А.И. Вкус и обоняние. М.:Наука,1950.-389с.

молекулярная структура одорантов позволяют классифицировать запахи и их интенсивность, поскольку "авторитетное мнение" ряда ученых отрицают подобного рода корреляции.

*КЛОП - модель мезоструктуры, молекулярная рецепция,
классификация одорантов*

Структурная теория и стереохимия органических соединений показывают, что использование, например, различных структурных формул бензола (в частности Клауса, Дьюара, Ладенбурга и др.) иногда в неявном виде требует учета как коллективизации, так и локализации электронов в молекуле, что использовалось при создании новых методов синтеза. Однако для КМ (компьютерного моделирования) использование только структурных формул недостаточно. В отношении же прогнозирования физико-химических свойств душистых веществ, а также классификации последних (цветочные, фруктовые запахи) имеются лишь общие физические и химические представления. Между тем, как раз в области эмпирического поиска душистых веществ достигнуты определенные результаты, поскольку они могут рассматриваться с тех же точек зрения, что и боевые отравляющие и психотропные вещества, а также их антидоты¹², поскольку действие последних воспринимают, чаще всего и, прежде всего, как рецепторы запаха.

Воспользуемся представлениями о КЛОП, КРЭП моделях квантово – флуктуационных ансамблей мезоструктуры теперь уже в физико – органической химии. Эти исследования показали, что коллективизированные (N_k) и локализованные (N_l) состояния электронов определяют взаимодействия между атомами, а энергию связи E_0 , число N_k и характер связи между атомами приближенно определяется соотношением:

$$E_0 = \frac{2.21}{r^2} N_k^{5/3} - \frac{0.916}{r} N_k^{1/3} + 0.62 \cdot N_k^{4/3} \ln r$$

где $r = L/2a_0$ (L - длина связи между атомами в А; $a_0 = 0,528$ А - радиус боровской орбиты). При этом число локализованных электронов дается как число

¹² .Оксенгендлер Г.И. Яды и противоядия. -Л.:Наука,1982.-191с.

валентных электронов минус число коллективизированных. Для ординарной, двойной и тройной углерод-углеродных связей числа коллективизированных электронов равны: 2,2; 2,6 и 2,8, а число локализованных 0; 1,4 и 3,2.

В качестве банка исходных данных для КМ свойств душистых веществ воспользуемся данными работ по физико-химическим свойствам веществ и их принадлежности по запаху. Ниже приняты индексы для веществ с цветочным запахом -1, а с фруктовым - 2. В качестве искомым функций: молекулярного веса M , плотности D взяты значения из табл.1. Классификаторы запаха 1 и 2 принимались, исходя из строения молекулы. аргументы с x_1 по X_{12} с учетом аргументов $x_{16} - x_{19}$, соответствующих числу коллективизированных электронов в углеродной цепи $N_k^c \sim (x_{16})$, электронов, локализованных в углеродной цепи N_k^c , коллективизированных в функциональных группах N_k^f и локализованных в функциональных группах N_k^f для соединений алифатического, карбоциклического и ароматического ряда, причем значения соответствующих типов электронов в углеродной цепи и функциональных группах суммировались. Примеры результата такой классификации аргументов приведены в табл.1. Для молекул душистого вещества в целом были получены компьютерные модели в форме линейной регрессии, позволяющие распознавать с коэффициентом корреляции модели (ккм) не менее 55% (а для отдельных классов веществ - до 100%) вещества, обладающие фруктовыми (2) или цветочными (1) запахами. При этом функциональная величина классификации запаха Y при $Y \geq 1,45$ рассматривается как классифицирующая запах по принадлежности к фруктовым. т.е. $Y=2$, а при $Y \leq 1,41$ - как принадлежность к веществам с цветочным запахом. Область $Y=1,412 \div 1,45$ классифицируется как промежуточная со смешанными ароматами, принадлежащими к классификаций Эймюра. В табл. 2 даны значения коэффициентов a_i , для соответствующих аргументов x_i , используемых для вычисления значения классификатора запаха:

$$Y = \sum_i a_i \cdot x_i + b$$

Оказалось, что вклад входящих аргументов, рассчитанный методом исключения, приходится в основном на следующие: x_3 - число атомов кислорода - 14,4%; x_{18} - количестве коллективизированных электронов в функциональных

группах -52.7%; x_{19} - количество локализованных электронов в функциональных группах (в ряду алифатических, карбоциклических и ароматических соединений) - 10,2%.

Результаты КМ молекулярного веса душистых веществ алифатического, $M_{ал}$, карбоциклического, $M_{кбц}$, ароматического, $M_{ар}$ рядов позволили представить соответствующие величины как функцию необходимых и достаточных аргументов уравнениями вида:

$$M_{ал} = 13.87 \cdot x_1 + 14.61 \cdot x_3 - 2.30 \cdot x_{12} + 0.87 \cdot x_4 + 0.14 \cdot x_9^2 - 0.75 \cdot x_5 + 3.03$$

$$M_{кбц} = 14.02 \cdot x_1 + 4.91 \cdot x_{18} - 0.57 \cdot x_{12}^2 + 0.05x_6 + 0.14 \cdot x_9^1 - 1.66$$

$$M_{ар} = 12.04 \cdot x_1 + 15.99 \cdot x_3 + 0.04 \cdot x_2^2 - 0.72x_5 + 5.62$$

Если результат классификации душистого вещества по характеру его аромата определяется строением молекулы в целом (величиной Y), то молекулярный вес душистых веществ является функцией фрагментарного ее строения, что с несомненностью следует из уравнений (2.2 ÷ 2.4). При этом вклад числа углеродных атомов в молекулярный вес душистого вещества оказывается преимущественным и составляет (по данным метода исключения) в ряду: ал - кбц - ар, соответственно: 95.1%, 88.8%, 78.2%. Таким образом, вкусовая рецепция есть функция молекулярно - структурных факторов вещества! Результаты моделирования плотности одоранта как функции необходимых и достаточных аргументов описывается следующими уравнениями:

$$D_{ал} = -0.28 \cdot x_7 + 0.03 \cdot x_{19} - 0.14 \cdot x_{12}^2 + 0.42x_{12} - 0.0003 \cdot x_2^2 + 0.001 \cdot x_{10}^2 - 0.13 \cdot x_{11}^2 + 0.19x_{11} + 0.737g \cdot cм - 3$$

$$D_{кбц} = -0.29 \cdot x_6 + 0.41 \cdot x_9 - 0.03 \cdot x_{19}^1 - 0.03x_9^2 - 0.0003 \cdot x_2^2 + 0.131g \cdot cм - 3$$

$$D_{ар} = 0.21 \cdot x_8 - 0.07 \cdot x_{16} + 0.04 \cdot x_2^2 - 0.33x_7 - 0.27 \cdot x_6 + 1.980g \cdot cм - 3$$

В ряду прогнозирования плотности душистых веществ: ал-кбц-ар, коэффициент корреляции модели весьма высок и равен, соответственно: 96.9%,

98.8%, 74.3%. В зависимости от принадлежности молекулы к алифатическому, карбоцикли-ческому или ароматическому ряду плотность душистых веществ определяется фрагментарным строением молекулы, в ряду ал-кбц-ар соединений более информативными, то есть вносящими больший вклад в определение свойства, являются: x_{12} - число двойных связей в ряду алифатических соединений (61,8%); x_9 - число групп CH_3 в соединениях карбоциклического ряда (95,0%); x_{16} - число коллективизированных электронов в углеродной цепи соединений аромати-ческого ряда (27,6%). Высокие значения ккм и сравнительно малые относительные ошибки в определении физико-химических свойств и классификация душистых веществ по У (табл.) указывают на функциональную зависимость между силой аромата F, насыщенностью запаха (оттенком аромата) r_{23} и физико-химическими свойствами душистых веществ (величиной У, определяемой аргументами x_{16}, x_{19} , то есть числом коллективизированных и локализованных электронов, а также величинами М и Д). Для количественной трактовки представим величину F в виде:

$$F = \frac{x_{16} \cdot x_{19}}{r_3^2}$$

Тогда, рассматривая парообразное душистое вещество как подчиняющееся, с одной стороны, газовому закону вида: $PV=nRT$, а с другой стороны - закону диффузии: $D = RT/6\pi\eta r^3$, что справедливо при низких температурах, а также учитывая, что $n = m/M$, а $D = m/V$, получаем закон проникновения душистого вещества через полупроницаемую перегородку (ана-лог закона осмоса) для душистого вещества в виде:

$$P = \frac{D}{M} \cdot RT$$

Далее, заменяя величину P для одного моля газа (2.9) через RT/V , полагая $V = 4/3 \cdot \pi r^3$, и $RT = 6 \pi r^3 \cdot D$, где r, η, D - размер молекулы, вязкость и коэффициент диффузии душистого вещества через полупроницаемую мембрану, находим:

$$r_3^2 = \frac{3\eta M(2D_e + D_i)}{2DRT}$$

где $3D=2D_e+D_i$ -т.е. утроенное значение коэффициента

душистого вещества внутри и из полупроницаемой перегородки рецептора, т.е. условие диффузии, при котором происходит восприятие оттенка аромата рецептором.

Ограничиваясь только физико-химической моделью душистых веществ, смысл которых следует из формул, Н.П.Рашевский¹³ получил для иннервируемой клетки пресинаптической мембраны выражение аналогичное, хотя и отличающееся от последнего на величину порядка

¹³ .Rashevsky N. Mathematical Biophysics. Univer.of Chicago Press, 1948.p.233.

инварианта. Так как в предыдущее уравнение входят неуточненные параметры: η , D_e, D_i , то прямое определение оттенка аромата возможно лишь при дополнительных опытных исследованиях. Все же, полагая, что величина r^2_3 может быть определена хотя бы с ошибкой до постоянной (что может быть неточным), как отношение M/D , то находим, что для душистых веществ величина F может быть рассчитана, и во всяком случае методом компьютерного моделирования можно найти Y как линейную функцию, которая имеет простой вид:

$$Y_{\text{кбц}} = 0.00615 M/D - 4.2584 F + 1.0026$$

Коэффициент корреляции модели такой функции для расчета принадлежности соединений карбоциклического ряда к душистым веществам, обладающим цветочным запахом I или фруктовым 2, оказывается равным 99,85%, а относительная ошибка в оценке величины 2 - порядка ~1.4% отн., что позволяет рассматривать физико-химические критерии (2.8), (2.10) как необходимые и достаточные для определения силы и насыщенности запаха.

Значения коэффициентов a_i в классификаторе запаха Y в зависимости от x_i (Табл.):

x_i	a_i	x_i	a_i
1	0,22382	9	0,27564
2	-0,14012	10	0,19018
3	-2,2195	11	0,13846
4	-0,42116	12	-0,20548
5	1,46014	16	-0,07497
6	1,10843	17	-0,00818
7	-1,29366	18	1,24577
8	0,32249	19	-0,70011

Таблица. Сопоставление результатов расчета физико-химических свойств (M, D) и классификатора запаха (Y) для душистых веществ с лите-ратурными данными

Соединение	M	D	Y
1. Этилформиат	74/74	0,92/0,90	2/2
2. Бутилацетат	116/116	0,882/0,854	2/2
3. Изоамилацетат	130/131	0,88/0,89	2/2
4. Изоамилпропионат	144/145	0,879/0,874	2/2
5. Диналилформиат	182/182	0,918/0,932	I/I
6. Терпениол	154/154	0,947/0,991	I/I
7. Ирон	206/206	0,940/0,971	I/I
8. Бензальдегид	106/107	1,046/1,081	I/I
9. Коричный альдегид	132/132	1,052/1,012	I/I

В числителе - данные литературных работ; в знаменателе - результаты расчета.

Такие авторитеты в биофизике как М.В.Волькенштейн считают, что квантово-химическая и вибрационная теория запахов просто неосновательны. Приведенные исследования показывают, что суть вопроса много сложнее применимости или неприменимости тех или иных элементов теории квантовых расчетов, поскольку классификация запаха и его интенсивность включает в себя как структурные элементы организации химического вещества, так и формы локализации электронов в молекуле мезоструктуры. Примечательно и то, что физико-химические свойства вещества такие как молекулярный вес и плотность оказываются сложной функцией вклада электронно - структурных параметров одо-ранта. С другой стороны как показано тем же Р.Х.Райтом существует внутренняя глубокая аналогия (синэргизм) в подобии запахов между фоновыми спектрами и поляронными состояниями различных веществ с подобными запахами.

Универсальная компьютерная интегрированная вычислительная среда в операциях КЛОП и КРЭП на примере мезохимии

РЕФЕРАТ: Излагаются конкретные приложения вычислительной среды (UCMOR) для решения задач химии как задач квантово – флуктуационных.

Введение

Интегрированная среда UCMO(UCMOR-русифицированная)-универсальная компьютерная модель в действиях,- позволяет решать задачи как неорганической, физической химии, так и задачи физического материаловедения, см. её описание на сайте: <http://kutol.narod.ru/other.htm>

В основании UCMO лежит программа MathCad (любая версия) и метод сравнительного расчета физико-химических свойств веществ (см. файл "halogen.mcd") как аналог принципа симметрии Кюри ("элементы симметрии причин должны повторяться и в результатах") , или, что тоже самое синергизма как основного принципа метакимии.

Физико-химический смысл инкрементов в методах сравнительного расчета, задаваемых регрессионными и дискриминантными функциями или иерархическими векторами, определяется электронным строением квазиатомов вещества и задается полиномами Чебышева, коэффициенты которых описывают инвариантное, линейное, квадратичное изменение энергии квазиатома для s,p,d электронов с магнитными квантовыми числами при $m=0,1,2$ от величины квазиимпульса на карте распределения электронных полос при величине энергии ферми EF(см. файл "krep2.mcd"), т.е. КРЭП-модели мезоструктуры вещества. Эти 13 значений коэффициентов Чебышева и энергия Ферми составляют базу данных в форме файлов: для векторов - "элемент. dat.", для матриц элемент.prn" или соединений элементов, например: "BN.prn", приглашаемых для выполнения операций в программу командами: READ, READPRN.

Простейший пример использования КРЭП для выявления каталитической активности элементов в реакции разложения перекиси водорода иллюстрируется программой: "katalyse. mcd".

*Интегрированная вычислительная система для решения задач
физико-химического материаловедения*

Указанная интегрированная среда позволяет решать следующие задачи, которые могут изменяться в самой среде в зависимости от постановки проблемной ситуации:

а. неорганическая химия: предсказание возможности синтеза соединения и его свойств в тройной системе (syntezb.mcd); возможность синтеза соединений в бинарной системе с заданными свойствами (lms.mcd); расчет свойств бинарных тугоплавких соединений (meb.mcd); расчет свойств соединений рзэ бинарного состава (lnb.mcd); расчет свойств оксидов рзэ (lno.mcd);

б. физическая химия: расчет энергетики и дефектообразования тугоплавких соединений (defects.mcd); расчет механизма и направления реакции синтеза соединений в смеси твердых веществ (solreme.mcd); прогнозирование типа кристаллической структуры образуемого соединения (kryst.mcd); прогнозирование реакции кристаллизации (дистектика-перитектика), ши-рокой, узкой области гомогенности-перди.mcd; прогнозирование области и параметров расслаивания системы (rsl.mcd);

в. физическое материаловедение - прогнозирование физико-механических свойств зернистой среды: стекло (sklo.mcd); керамика (сера-mic.mcd); сталь (steel.mcd); бетон (beton.mcd); алюминиевые протек-торные сплавы, рафинирование алюминия от натрия (alloys.mcd); оптимизация технологии получения пленочных покрытий (films.mcd); влияние высоких давлений на физико-химические свойства материалов (карбиды, нитриды, силициды) (hpress1.mcd; hpress2.mcd); прогнозирование свойств органических и лекарственных веществ (klor.mcd);

г. использование математических моделей в описании квантово-химических расчетов, кинетических и диффузионных явлений в химических процессах (atom.mcd; atom-plot.mcd; poli.mcd; fokker.mcd; torochem.mcd), а также для описания дисперсии оптических свойств веществ по модели Крамерса-Кронига (kramkut.mcd), решения геохимической задачи распространенности элементов в земной коре, энстатитовых хондритах, солнечной системе (geochem.mcd);

д.использование статистических и дискриминантных категорий для расчетов в операциях с массивами, например, физико-химических данных для выявления необходимой и достаточной формы описания свойств материалов (stat1.mcd; stat2.mcd; disk1.mcd; disk2.mcd;).

Интегрированная среда UCMOR может быть рекомендована как для специальных прогностических научных целей, так и в качестве своеобразного тренажера для получения учащимся сведений по фундаментальным дисциплинам химии, физики, математики применительно к изучению строения вещества, приобретению априорного опыта в рамках конструирования материалов и композиционных сред органической и неорганической природы. Поэтому UCMOR - это средство не только для опытного пользователя, обладающего навыками работы с персональным компьютером, так и владеющего методами физического материаловедения, но и для тех, кто методом диалога с компьютером хотел бы приобрести опыт работы по расчету свойств материалов как периодической функции электронного строения квазиатомов мезоструктуры вещества, составляющих данный материал, композит. В силу этого интегрированная среда UCMO есть "сплав" физики, химии, математики при условии элементарных навыков компьютерной грамотности. UCMOR может быть использована в том числе в качестве учебного пособия для студентов, начиная с младших курсов, не только университета, но и технических ВУЗов как химического, так и не химического профиля, в программах которых уделяется достаточно внимания курсу физического материаловедения.

Химический дизайн как опыт проектирования алмазоподобного материала ("кутолиант") и изучения его оптических свойств методом Крамерса – Кронига (kramkut.mcd) по программе UCMOR.

На 5-й научно-технической конференции по синтезу, анализу и изучению свойств химических реактивов - соединений редких и малых металлов в 1966г. впервые была показана возможность количественно синтеза новых материалов типа политантало - ниобатов лития - цинка как перспективных материалов оптоэлектроники (Кутолин С.А., Ревзина Т.В., Кашина Н.И.,

1966), Некоторые из результатов этих исследований затем были опубликованы (Кутюлин С.А., Ревзина Т.В., Кашина Н.И., 1967) с изложением результатов рентгеноструктурного анализа и анализа края оптического поглощения указанных материалов. Высокие рентгеновские и пикнометрические значения плотностей политанталониобатов лития - цинка ($5.04 \div 7.57 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) и показатели преломления много выше 2.3 свидетельствуют о громадной рефракции указанных материалов, превышающей рефракцию натурального алмаза, а твердость по Моосу близка к твердости известных ювелирных камней.

Как показали экспериментальные результаты синтеза этого класса соединений в смеси твердых веществ продукты реакции синтеза имитировали элементы структуры материнской фазы, т.е. применительно к классу синтеза этих материалов справедлив принцип симметрии Кюри: "элементы симметрии причин сохраняются и в результатах как следствиях причин". Реализация такого принципа метакимии как синергизма химического дизайна на практике позволяла надеяться на возможность использования политанталониобатов лития - цинка в качестве материалов оптоэлектроники (метаниобат, метатанталат, иодат лития), оптические свойства которых исследовались позднее, (например, Кутюлин С.А., Белова Л.Ф. и др., 1975; Кутюлин С.А., Комарова С.Н. и др., 1981). Результаты полученных экспериментальных исследований в области химического дизайна синтеза политанталониобатов лития - цинка были подтверждены независимыми кристаллографическими исследованиями только в 1983г на примере синтеза $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ (Yang C.Y., Zhou Y.Q., Fung K.K., 1983) с использованием монокристаллов этого материала на примере анализа Лауэ - грамм. Использовались данные материалы так же и в качестве электрооптических панелей (Wachtel A., Isaacs T.J., 1977). Один из составов этих материалов, получивший техническое название "кутолианта", монокристаллы которого были выращены на установке URN-2-ZM, распилены на пластины перпендикулярно оси Z и огранены бриллиантовой огранкой, размер ограненных кристаллов которых составлял от 0.5 до 50 карат, показал прекрасные ювелирные свойства в силу высокой рефракции материала и достаточной ювелирной прочности, а результаты опытной разработки защищены патентом России (Кутюлин С.А., Кутюлин В.А., 1991), Ниже приводятся результаты оптических исследований "кутолианта" методом Крамерса - Кро-нига. Методика

исследования приведена, например, в работе (Кутюлин С.А., Белова Л.Ф. и др., 1975) и диссертационных исследованиях (Vrain A..Diss.,- <http://www.laiman.univ-savoie.fr>).

Длина волны в микронах - η ; R - отражение в %.

Основные соотношения:

$$R(i) := R_i$$

$$\Omega_i := \frac{10^4}{\eta_i}$$

$$\phi(R, \Omega) := \left[\int_0^1 \ln(R(i)) \cdot \frac{|\Omega - 400|}{|\Omega + 400|} d\Omega \right] \cdot (2 \cdot \pi)^{-1}$$

$$n(R, \phi) := \frac{1 - R(i)}{1 + R(i) - 2 \cdot \sqrt{R(i)} \cdot \cos(\phi(R, 4.5 \cdot 10^4))}$$

$$k(R, \phi) := 2 \cdot \sqrt{R(i)} \cdot \frac{\sin(\phi(R, 4.5 \cdot 10^4))}{1 + R(i) - 2 \cdot \sqrt{R(i)} \cdot \cos(\phi(R, 4.5 \cdot 10^4))}$$

Полученные выражения позволяют вычислить с длиной волны показатель преломления (n), коэффициент экстинкции(k), действительное(ϵ_1) и мнимое значения диэлектрической проницаемости(ϵ_2), коэффициент поглощения(α , см⁻¹) и функции потерь энергии электронов (In ϵ (n,k)). Эти величины изменяются из комплексного уравнения Френеля с фазой ϕ для отраженного пучка илучения, падающего под прямым углом. При этом величины, лежащие вне области $0 \geq \phi \geq -\pi$ отображаются, так как коэффициент экстинкции не может быть отрицательным. Примечательно, что решение дисперсионного соотношения Крамерса - Кронига позволяет получать изменение оптических величин с частотой (длиной волны).

Значения действительной, мнимой части диэлектрической проницаемости(ϵ_1, ϵ_2), показателя преломления с длиной проницаемости(ϵ_1, ϵ_2), показателя преломления(n), коэффициента поглощения(α) и экстинкции(k) величины энергетических потерь(In ϵ) как фазы ϕ от коэффициента отражения R с длиной волны приведены в таблицах и рисунках:

$n(R, \phi)$	$\mu(p, \gamma, \epsilon)$	$d(\sigma_1, k)$	$\gamma(\sigma_1, k)$	$\eta(\sigma_1, k)$	$\eta(\sigma_1, k)$	$h(\sigma_1, k)$
2.391	-0.296	5.25	-0.222	-0.675	$2.22 \cdot 10^5$	0.085
2.391	-0.296	5.25	-0.222	-0.675	$2.22 \cdot 10^5$	0.119
2.391	0.296	5.25	0.222	0.675	$2.22 \cdot 10^5$	0.085
2.391	-0.296	5.25	-0.222	-0.675	$2.22 \cdot 10^5$	0.085
2.391	0.296	5.25	0.222	0.675	$2.22 \cdot 10^5$	0.085
3.548	-0.38	11.94	7.003	-1.072	$2.65 \cdot 10^5$	0.31
4.261	-0.401	16.44	-1.14	-1.207	$2.96 \cdot 10^5$	0.28
4.261	0.399	11.4	-9.073	-2.981	$2.96 \cdot 10^5$	0.146
9.454	-0.398	110.603	-7.697	-3.500	$2.22 \cdot 10^5$	0.024
11.089	0.399	192.96	-19.82	-4.857	$2.22 \cdot 10^5$	0.112
14.645	-0.272	4.75	2.841	0.039	$1.48 \cdot 10^5$	0.091
14.645	-0.272	4.75	-2.844	-0.629	$1.27 \cdot 10^5$	0.094
2.261	0.296	4.91	2.841	0.079	$1.27 \cdot 10^5$	0.149
2.261	-0.296	5.28	-2.22	-0.675	$1.44 \cdot 10^5$	0.085
2.261	0.308	14.71	-9.074	-1.935	$2.152 \cdot 10^5$	0.15
2.261	-0.308	11.67	-6.125	2.007	$2.494 \cdot 10^5$	0.007
2.391	-0.296	237.002	-188.37	-3.165	$1.678 \cdot 10^5$	0.002
4.042		5.2	1.54	0.074	$2.17 \cdot 10^4$	0.125
8.471					$1.693 \cdot 10^4$	
16.303					$6.49 \cdot 10^4$	
2.391					$1.44 \cdot 10^5$	

Ниже приводятся расчетные значения проводимости (σ_1) в образце "кутолианта", рассчитанные для подвижности $\mu=300$ в области плазменной частоты со значениями от $l=1$ до 7.

$\sigma(l)$
$1.44 \cdot 10^{10}$
$1.44 \cdot 10^{11}$
$1.44 \cdot 10^{12}$
$1.44 \cdot 10^{13}$
$1.44 \cdot 10^{14}$
$1.44 \cdot 10^{15}$
$1.44 \cdot 10^{16}$

Указанный метод широко используется для расчета физико-химических свойств в том числе как редкоземельных соединений, так и свойств цветных стекол (Кутолин С.А., Чернобровкин Д.И., 1981; Кутолин С.А., Нейч А.И., 1988).

Описание компьютерной программы (UCMOR) для расчета в том числе и оптических свойств материалов по методу Крамерса - Кронига приведена на сайте по адресу:

<http://kutol.narod.ru/UCMOR/TXTUS/Ucmoeng.txt>

Перевод одного формата файла типа *.mcd между программными версиями Mathcad осуществляется с использованием версий Mathcad 6 и 8.1rus, хотя он прекрасно встраивается даже в систему DOS6.

ЛИТЕРАТУРА

Кутолин С.А., Ревзина Т.В., Кашина Н.И. *Термический синтез некоторых смешанных политанталолиобатов*. - Тезисы Докладов 5-й научно-технической конференции по синтезу, анализу и изучению свойств химических реактивов - соединений редких и малых металлов (октябрь, 1966г) . Новосибирск: НТО Цветной Металлургии СССР. - С.24.

Кутолин С.А., Ревзина Т.В., Кашина Н.И. *Синтез и свойства смешанных политанталолиобатов лития и цинка*. - ДАН СССР, 1967. -т.175. -№2. -с.407-410.

Кутолин С.А., Белова Л.Ф., Самойлова Р.Н., Котенко О.М., Докучаева И.М., Иванова Н.М. *Оптические и физико-химические свойства моно-кристаллов α - $LiIO_3$* . -Изв.АН СССР, сер. Неорган. материалы, 1975.- т.11. -№5.-с.862-865.

Кутолин С.А., Комарова С.Н., Капустян П.В., Колбасов И.Е. *Исследование физико-химических свойств танталолиобатов лития - цинка*. - Изв.АН СССР, сер.Неорган. материалы, 1981.- т.17. -№11.-с.2075 -2079.

Yang C.Y., Zhou Y.Q., Fung K.K., *Determination of the Space Group of $LiZnTa_3O_9$ by Convergent - Beam Electron Diffraction*. -Acta Cryst., (1983). A39,p.531-533.

Wachtel A., Isaacs T.J., *Fluorescence of Eu^{3+} in Lithium Zinc Tantalate*. - J.Electrochem.Soc., 1977,- v.124.- № 2, -p.247-249.

Кутолин С.А., Кутолин В.А., *Состав для получения имитации алмаза*. - Патент России № 2006464 от 22.07.1991.

Кутолин С.А., Чернобровкин Д.И., *Пленочное материаловедение редко-земельных соединений*. М.: Металлургия, 1981.-178С.

Кутолин С.А., Нейч А.И. *Физическая химия цветного стек-ла*. -М.: Стройиздат, 1988. - 294С.

*О ретроспективе ссылаемости в диссертациях на работы проф.
Кутолина С.А. с сотрудниками*

1. [Соотношение научного и религиозного познания в контексте принципа дополнительности](#) Никитина, Ольга Олеговна — 09.00.01 — Томск, 2002 ... : С.В. Девятова, Л.А. Маркова, В.С. Поликарпов, Г.И. Петрова, Т.А. Костюкова, С.С. Аванесов, С.А. Кутолин, А. Мень, А.И. Осипов и др. Эти авторы отстаивают плодотворность ... и монотеизм // Вопросы философии. 1996. - № 6. - С. 36-53. 94. Кутолин С.А. Стяжание Духа. (Идея апофатического ... Теги: [Онтология и теория познания](#) - [Диссертация](#)
2. [Антиномизм и диалектика в учении П.А. Флоренского](#) Егорова, Светлана Борисовна — 09.00.03 — Саратов, 2009 ... и др. частных науках представлено в работах В.И. Моисеева, А.А. Лагутина, С.А. Кутолина, Л.И. Грузберг, В.В. Максимова, А.А. Остапенко, В.В. Налимова, И.Г. Ольшанского, С.М. Половинкина II т., 1917.127 с. 76. Кутолин С.А. Философия интеллекта реального идеализма / С. А. Кутолин. Новосибирск: Chem ... Теги: [История философии](#) - [Диссертация](#)
3. [Обработка промывных вод и осадков водопроводных станций, расположенных на источниках малой и средней мутности и цветности](#) Урванцева, Марина Игоревна — 05.23.04 — Новосибирск, 2011 Теги: [Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов](#) - [Диссертация](#)
4. [Методы управления безопасностью перевозочного процесса опасных грузов и пути повышения экологической безопасности на железнодорожном транспорте](#) Медведев, Владимир Ильич — 05.22.08 — Новосибирск, 2001 ... : ОИХФ АН СССР, 1974.-37 с. 206. Кутолин С.А., Чернобровкин Д.И. Пленочное материаловедение редкоземельных ... , - 243 с. 207. Фролов Ю.А., Медведев В.И., Кутолин С.А. Моделирование физико-химических свойств ... , 1990, Ч. 1, С. 54. 214. Медведев В.И., Кутолин С.А. Элементы термодинамики ультрадисперсных сред ... Теги: [Управление процессами перевозок](#) - [Диссертация](#)
5. [Синтез и физико-химические закономерности формирования золь-гель методом тонкопленочных и дисперсных наноматериалов оксидных систем элементов III - V групп](#) Борило, Людмила Павловна — 02.00.04, 02.00.01 — Томск, 2003 ... : Изд-во Томск, ун-та, 1981.-176 с. 17. Кутолин С.А., Чернобровкин Д.И. Пленочное материаловедение редкоземельных ... твердого тела.: Знание, 1988. -54 с. 26. Кутолин С.А., Нейч А.И. Физическая химия цветного - № 2. - Р. 409. 331. Козик В.В., Егорова Л.А., Кутолин С.А., Фролов Ю.А. Физико-химический анализ ... Теги: [Физическая химия](#) - [Диссертация](#)
6. [Изоляционные материалы из базальтовых волокон, полученных индукционным способом](#) Татаринцева, Ольга Сергеевна — 05.23.05 — Бийск, 2006 1981. - V. 76. -Р. 455. 200. Прусевич А.А., Кутолин В.А. Поверхностное натяжение магматических расплавов 2003. - Том XLVII. - № 4. - С. 32-38. 218. Кутолин С.А., Кутолин В.А. Структурно-теплофизическая теория вязкости ... Теги: [Строительные материалы и изделия](#) - [Диссертация](#)
7. [Поведенческие рефлексии в условиях формирования и развития организаций торговли. На материалах г. Орла](#) Павлова, Ирина Валерьевна — 22.00.08 — Орел, 2005 ... , 1999. - 271 е.; Кутолин, С. А. Мир как труд и рефлексия [Текст] / Сергей Алексеевич Кутолин. - Новосибирск: Изд ... Теги: [Социология управления](#) - [Диссертация](#)
8. [Аппаратурно-технологическое оформление производства известкового хемосорбента с улучшенными сорбционными свойствами](#) Вихляева, Марина Петровна — 05.17.08 — Тамбов, 2011 ... с. 111. Кутолин, С.А. Уравнения кинетики реакций в твердых телах. / С.А. Кутолин, Г.К. Храмова. / Обзоры ... Теги: [Процессы и аппараты химической технологии](#) - [Диссертация](#)
9. [Интеллектуальная собственность в российской педагогической науке конца XX в. - начала XXI в.](#) Матюшенко, Светлана Владимировна — 13.00.01 — Омск, 2010 ... с. 193. Кутолин, С. А. Интеллектуальные дети лейтенанта Шмидта Текст. / С. А. Кутолин // Учительская-газета ... Теги: [Общая педагогика, история педагогики и образования](#) - [Диссертация](#)
10. [Пространственно-энергетические принципы процессов образования многокомпонентных систем](#) Кораблев, Григорий Андреевич — 01.04.17 — Ижевск, 2003 Теги: [Химическая физика, в том числе физика горения и взрыва](#) - [Диссертация](#)

11. [Проводящие фазы в тройных системах Li₂O - MO - Nb₂O₅\(M = Zn, Mg\)](#) Коновалова, Вера Владимировна — 02.00.01 — Москва, 2009 ... -983. 48. Кутолин, С. А. Синтез и свойства смешанных политанталонообатов лития и цинка / С. А. Кутолин, Т. В. Ревзина ... Теги: [Неорганическая химия - Диссертация](#)
12. [Твердый фарфор с добавкой оксида неодима](#) Кондрукевич, Андрей Александрович — 05.17.11 — Москва, 2008 Института монокристаллов, 2007. - 382 с. 48. Кутолин С. А., Нейч А. И. Физическая химия цветного ... стекла. — М.: Стройиздат, 1983. 211 с. 50. Кутолин С. А. Чернобровкин Д. И. Пленочное материаловедение редкоземельных ... Теги: [Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов - Диссертация](#)
13. [Физико-химические основы расчета элементного состава природных и техногенных объектов](#) Билевич, Ольга Викторовна — 02.00.04 — Нижний Новгород, 2007 - 64 с. 84. Кутолин, С.А. Физико-химическое моделирование распространённости элементов в космосе и солнечной атмосфере./ Кутолин ... Теги: [Физическая химия - Диссертация](#)
14. [Речевые штампы: динамика их экспрессивности](#) Гринкевич, Екатерина Владимировна — 10.02.01 — Ростов-на-Дону, 2007 ... с. 205. П.Кутолин, С.А. Хроника частной жизни Электронный ресурс. /С.А. Кутолин. М., 2001. 206 ... Теги: [Русский язык - Диссертация](#)
15. [Повышение эффективности блочно-модульного обучения в развитии интеллектуальных качеств специалиста в вузе](#) Балавина, Наталья Валентиновна — 13.00.08 — Калининград, 2006 ... мышления. М., 1994. -258 с. 102. Кутолин С.А. Интеллектуальные дети лейтенанта Шмидта ... газета. 1992. - 14 июля (№ 25). - С. 22. 103. Кутолин С.А. Философия интеллекта реального идеализма ... Теги: [Теория и методика профессионального образования - Диссертация](#)
16. [Составы и технология лейцит-гидроксипатит-флюоритовых покрытий для стоматологии и медицинских изделий](#) Кулинич, Екатерина Александровна — 05.17.11 — Томск, 2005 ... — 2002. №2. 111. Кутолин, С.А. Физическая химия цветного стекла / С.А. Кутолин, А.И. Нейч. М.:Стройиздат ... Теги: [Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов - Диссертация](#)
17. [Свойства пленок оксидов редкоземельных элементов и кремниевых МДП-структур на их основе](#) Родионов, Максим Александрович — 01.04.10 — Самара, 2005 ... Solid Films, 1991. V. 197.-P. 15-19. 46. Кутолин С.А., Чернобровкин Д.И. Пленочное материаловедение редкоземельных ... // Письма в ЖТФ, 1998. Т. 24. - № 6. - С. 24-29. 55. Воронов В.Ф., Кутолин С.А. Использование окислов РЗМ в пленочной ... Теги: [Физика полупроводников Диссертация](#)
18. [Технология и физико-химические свойства пористых композиционных материалов на основе жидкого стекла и природных силикатов](#) Заболотская, Анастасия Владимировна — 05.17.11, 02.00.01 — Томск, 2003 ... , Наукова думка, 1970, с.207.7. Кутолин С.А., Нейч А.И. Физическая химия цветного Сибирского отделения АН СССР. -1960. № 7. С.45-52. 23. Кутолин В.А., Казанцева Л.К., Василенко А.В. и др. Использование отходов ... Теги: [Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов - Диссертация](#)
19. [Социально-психологические особенности управления политическими процессами](#) Краснокутский, Иван Владимирович — 19.00.05 — Москва, 2012 ... -tv.ru/article/events/2004-04-29/net 47. Кутолин С. А. Мир как Труд и Рефлексия ... Теги: [Социальная психология - Диссертация](#)
20. [Исследование кинетики и механизмов взаимодействия газоразрядной фторсодержащей плазмы с поверхностью LiNbO₃](#) Гуляев, Вячеслав Валентинович — 05.27.01 — Воронеж, 2011 ... процессов плазмохимического травления / С.Н. Рябов, С.А. Кутолин, Н.И. Бойкин М.: ЦНИИ "Электроника", 1981 ... Теги: [Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нано- электроника на квантовых эффектах - Диссертация](#)
21. [Твердые растворы систем Gd₄Bi₃ - Ln₄Sb₃ \(Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb\)](#) Балаев, Мухамадшо Ахтамович — 02.00.04 — Душанбе, 2010 ... (Englend). 115. Абулгаев В.Д., Абдусалымова М.Н., Кутолин С.А., Карпенко В.В. Способ получения антимонида ... Теги: [Физическая химия - Диссертация](#)
22. [Сульфидные и фторсульфидные ИК-материалы, фазовые диаграммы, структура и свойства сульфидных соединений галлия, индия, лантанидов](#) Кертман, Александр Витальевич — 02.00.04 — Тюмень, 2010 ... -С.180-186.

170. Самойлова Р.Н., Кутюлин С.А., Котенко О.М. и др. Физикохимические свойства полуторных ... Теги: [Физическая химия - Диссертация](#)
23. [Активация цементного вяжущего в гидродинамическом диспергаторе и свойства бетона на его основе](#) Машкин, Алексей Николаевич — 05.23.05 — Новосибирск, 2009 ... гидротурбулентной активации цемента / Мосаков Б.С., Кутюлин С.А. // Вестн. Сиб. гос. ун-та путей ... Теги: [Строительные материалы и изделия - Диссертация](#)
24. [Самопознание и самореализация личности в труде: социально-философский подход](#) Кондратьева, Светлана Борисовна — 09.00.11 — Москва, 2009 ... , 1994, с. 314-327. 102. Кутюлин С.А. Мир как труд и рефлексия ... Теги: [Социальная философия - Диссертация](#)
25. [Топология и фазообразование в тройной оксидной системе Cs₂O-V₂O₅-MoO₃](#) Исраилов Мухмад-Амин Маазович — 02.00.01 — Махачкала, 2009 ... , 1987, т. 297, №3. С. 646-649. 14. Кутюлин С.А., Котюков В.И. // ЖФХ, 1978, т. 52, № 4, С. 918 ... Теги: [Неорганическая химия - Диссертация](#)
26. [Модель ударно-нагруженного реагирующего порошкового тела со структурой](#) Дмитриева, Мария Александровна — 01.02.04 — Томск, 2009 ... сжатия порошков / С.С. Бацанов, А.А. Дерибас, С.А. Кутюлин // ФГВ-1965.-Т. 1., № 2 — С. 52-61. 157 ... Теги: [Механика деформируемого твердого тела - Диссертация](#)
27. [Численное моделирование взрывного и ударно-волнового воздействия на реагирующие пористые смеси на основе многокомпонентной модели среды](#) Иванова, Оксана Владимировна — 01.02.04 — Томск, 2009 - Т.19. - №5. - С.158-160. 43. Бацанов С.С., Дерибас А.А., Кутюлин С.А. Термодинамика ударного сжатия порошков ... Теги: [Механика деформируемого твердого тела - Диссертация](#)
28. [Комбинированное влияние технологических параметров модифицирования и микролегирования на структуру и свойства конструкционных чугунов](#) Болдырев, Денис Алексеевич — 05.16.01 — Москва, 2009 ... и дифракционный элемент. 1978 81. Вашуков И. А., Кутюлин С. А. Распределение электронных полос в г соединениях ... Теги: [Металловедение и термическая обработка металлов - Диссертация](#)
29. [Гетерофазные границы в поликристаллических пленках селенида и цирконата-титаната свинца, а также структурах на их основе](#) Петров, Анатолий Арсеньевич — 01.04.10 — Санкт-Петербург, 2008 ... , вып. 3. С.456-458. 76. Бойкин Н.Б., Кутюлин С.А. Физико-химические свойства соединений ... Теги: [Физика полупроводников - Диссертация](#)
30. [Обоснование выбора собирателей из группы алкенов изомерного строения для интенсификации флотации угля](#) Свечникова, Наталья Юрьевна — 25.00.13 — Магнитогорск, 2008 ... РАН, 1997. 377с. 47. Ким А.М., Кутюлин С.А. Квантово-химические расчеты и компьютерное ... Теги: [Обогащение полезных ископаемых - Диссертация](#)
31. [Технология получения оксинитридных керамических материалов в системах "Ti-Al-O-N" и "Ga-Al-O-N" сжиганием смесей грубодисперсных порошков металлов в воздухе](#) Строкова, Юлия Игоревна — 05.17.11 — Томск, 2008 ... , Глава. М.: Мир. 1986. 352 с. 78. Кутюлин С.А. Общая и неорганическая химия: Учеб ... Теги: [Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов - Диссертация](#)
32. [Поэзия и проза Р.М. Рильке в русских переводах : исторические, стилистико-сопоставительные и переводоведческие аспекты](#) Лысенкова, Елена Леонидовна — 10.02.20 — Магадан, 2007 Рильке Р. М. Смерть поэта / Пер. С. Кутюлина// <http://world.lib.ru/k/kutolins> ... Теги: [Сравнительно-историческое, типологическое и сопоставительное языкознание - Диссертация](#)
33. [Декоративно-облицовочная стеклоплитка на основе стеклобоя, природного и технического сырья](#) Яшкунов, Алексей Григорьевич — 05.17.11 — Новочеркасск, 2007 ... стекла. М.: Высш. шк., 1987. - 304 с. 24. Кутюлин С.А., Нейч А.И. Физическая химия цветного ... Теги: [Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов - Диссертация](#)
34. [Разработка биотехнологий получения иммобилизованных дрожжей и их применения в броильных производствах](#) Степанов, Николай Алексеевич — 05.18.07, 05.18.10 — Москва, 2007 ... -Пресс. 2002. 464 с. 234. Кутюлин С.А., Писиченко Г. М. Химия воды и микробиология ... Теги: [Биотехнология пищевых продуктов \(по отраслям\) - Диссертация](#)
35. [Ресурсосберегающая технология архитектурно-строительных декоративных стеклоизделий на основе стеклобоя, природного и технического сырья](#) Яшкунов, Алексей Григорьевич — 05.23.05 — Новочеркасск, 2006 ... стекла. М.:Высш. шк., 1987. - 304 с. 23.

- Кутолин С.А., Нейч А.И. Физическая химия цветного ... Теги: [Строительные материалы и изделия - Диссертация](#)
36. [Свойства пленочных микро- и наноструктур с диэлектрическими слоями на основе оксидов редкоземельных элементов](#) Гурьянов, Александр Михайлович — 01.04.10 — Самара, 2006 ... // Заруб, радиоэлектроника, 1966. № 1. - С. 86-90. 59. Кутолин С.А., Чернобровкин Д.И. Пленочное материаловедение редкоземельных ... Теги: [Физика полупроводников - Диссертация](#)
37. [Твердые растворы систем Gd4Sb3-Ln4Sb3\(Ln=Pr,Nd,Tb,Dy,Yb\) и Tb4Sb3-Dy4Sb3](#) Назаров, Хайрулло Холназарович — 02.00.04 — Душанбе, 2006 1968 (Englend). 88. Абулхаев В.Д., Абдусалымова М.Н., Кутолин С.А., Карпенко В.В. Способ получения антимоноида ... Теги: [Физическая химия - Диссертация](#)
38. [Разработка конструкций и технологий производства изделий знаковсинтезирующей электроники](#) Кузьмин, Николай Геннадьевич — 05.27.01 — Саратов, 2005 ... процессов плазмохимического травления СН. Рябов, С.А. Кутолин, Н.И. Бойнин Обзоры по электронной технике ... Теги: [Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника на квантовых эффектах - Диссертация](#)
39. [Индивидуальное прогнозирование параметров элементов и компонентов микросборок и узлов радиоэлектронных устройств передачи информации](#) Карпов, Олег Владимирович — 05.12.04 — Самара, 2005 ... , 1984.-520 с. 138. Чернобровкин Д.И., Кутолин С.А. Научные принципы прогнозирования перспективности ... Теги: [Радиотехника, в том числе системы и устройства телевидения - Диссертация](#)
40. [Теология освобождения :Социально-философское исследование](#) Судо, Юлия Вадимовна — 09.00.11 — Новосибирск, 2005 ... , А.В. Васютин, С.В. Девятова, О.В. Демченко, С.И. Ковалев, Т.А. Костокова, Т.Г. Кругова, С.А. Кутолин, О.Н. Ладова, Я.А. Ленцман, Л.А. Маркова, О.О. Никитина, А.И. Осипов, Ю.В. Петров ... Теги: [Социальная философия - Диссертация](#)
41. [Повышение работоспособности и ресурса пары трения "тормозной диск - колодка"](#) Болдырев, Денис Алексеевич — 05.16.01 — Тольятти, 2004 ... // Литейное производство. 1997. №11. С. 17-18 68. Вашуков И. А., Кутолин С. А. Распределение электронных полос в соединениях ... Теги: [Металловедение и термическая обработка металлов - Диссертация](#)
42. [Особенности ионно-плазменного травления арсенида галлия и фосфида индия применительно к элементам твердотельной электроники](#) Кушхов, Аскер Русланович — 05.27.01 — Нальчик, 2004 1978.С.393.1 51. Рябов С. Н., Кутолин С. А., Бойкин Н. И. Физико-химические особенности ... Теги: [Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нано- электроника на квантовых эффектах - Диссертация](#)
43. [Технологические процессы и реакторы плазмохимического травления микроструктур элементов СБИС](#) Гомжин, Иван Васильевич — 05.27.01 — Воронеж, 2003 ... процессов плазмохимического травления / С. Н. Рябов, С. А. Кутолин, Н. И. Бойкин // Обзоры по электронной технике ... Теги: [Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нано- электроника на квантовых эффектах - Диссертация](#)
44. [Получение керамических и полимерно-керамических материалов на основе цирконата-титаната свинца взрывным нагружением](#) Логинов, Олег Николаевич — 05.02.01 — Пенза, 2003 ... сжатия порошков/ С.С. Бацанов, А.А.Дерибас, С.А. Кутолин// Научно-технические проблемы горения ... Теги: [Материаловедение \(по отраслям\) - Диссертация](#)
45. [Интегративный подход в содержании непрерывного естественнонаучного образования](#) Гапонцева, Марина Германовна — 13.00.08 — Екатеринбург, 2002 ... в системе образования. Самара, 1994. -С. 9-11. 69. Кутолин С.А. Курс лекций: концепции современного ... Теги: [Теория и методика профессионального образования - Диссертация](#)
46. [Электрические и фотоэлектрические характеристики и свойства кремниевых МДП-структур с диэлектрическими слоями из оксидов иттрия, гадолиния и европия](#) Пирюшов, Виталий Анатольевич — 01.04.10 — Самара, 2002 ... : Томск. Госун-т, 1979. - 144 с. 5. Кутолин С. А., Чернобровкин Д. И. Пленочное материаловедение редкоземельных ... Теги: [Физика полупроводников - Диссертация](#)
47. [Концептуализация социально-гносеологической природы творчества](#) Шнайдер, Марина Ивановна — 09.00.01 — Томск, 2002 ... //Природе научного открытия. М.,1986. 58. Кутолин С.А. Философия интеллекта реального идеализма ... Теги: [Онтология и теория познания - Диссертация](#)

48. [Комплекс методик для исследования оптическими методами тонкопленочных структур, материалов и элементов оптики](#) Аюпов, Борис Мингареевич — 01.04.05 — Новосибирск, 2002 1962. - V. 109, no. 12. - P. 1206 -1212. 17. Кутолин С.А., Гладких О.М., Гаштольд В.Н. Об определении показателя ... Теги: [Оптика](#) - [Диссертация](#)
49. [Разработка новых видов глушеных и мраморовидных стекол на основе нетрадиционных добавок](#) Полкан, Галина Алексеевна — 05.23.05 — Саратов, 2000 ... фазы. М.: Наука, 1986.250 с. 11. Кутолин С.А., Нейч А.И. Физическая химия цветного ... Теги: [Строительные материалы и изделия](#) - [Диссертация](#)
50. [Индивидуализация высшего гуманитарного образования в негосударственном вузе](#) Асташкина, Надежда Викторовна — 13.00.01 — Москва, 2000 ... и рост знания. М.,1988. 123. Кутолин С.А. Модель интеллектуальной системы (рефлексия ... Теги: [Общая педагогика, история педагогики и образования](#) - [Диссертация](#)
51. [Электрофизические свойства кремниевых МДП-структур с оксидами гадолия, иттербия, лютетия и самария в качестве диэлектрика](#) Бережной, Игорь Геннадьевич — 01.04.10 — Самара, 1999 ... Films, 1982.- V. 87.- P. 119-126. 7. Кутолин С.А., Чернобровкин Д.И. Пленочное материаловедение редкоземельных ... Теги: [Физика полупроводников](#) - [Диссертация](#)
52. [Оптимизация выращивания, люминесценция и радиационно-оптические свойства кристаллов группы KDP и LiIO₃](#) Куанышев, Валерий Таукенович — 01.04.07 — Екатеринбург, 1999 ... С.М. и др. Новосибирск: Наука, 1980. 314 с. 14. Кутолин С.А., Белова Л.Ф., Самойлова Р.Н., Котенко О.М., Докучаева ... Теги: [Физика конденсированного состояния](#) - [Диссертация](#)
53. [Влияние химических и фазовых равновесий на средний порядок и физико-химические свойства халькогенидных стекол](#) Фунтиков, Валерий Алексеевич — 02.00.01 — Санкт-Петербург, 1998 М.: Химия, 1967.- 223 с. J 503. Кутолин С.А., Остаповский Л. М. , Самойличенко И. Г. , 504. Храмова ... Теги: [Неорганическая химия](#) - [Диссертация](#)
54. [Термоэлектрические свойства и электронное строение тугоплавких соединений переходных элементов](#) Горячев, Юрий Михайлович — 01.04.07 — Киев, 1984 ... теле.- М. : Наука, 1976.- 319 с. 80. Кутолин С.А., Чернобровкин Д.И. Пленочное материаловедение редкоземельных ... Теги: [Физика конденсированного состояния](#) - [Диссертация](#)
55. [Выбор разделяющих агентов в азеотропной и экстрактивной ректификации с помощью ЭВМ](#) Инютин, Сергей Михайлович — 05.17.08 — Барнаул, 1983 химии. 1981, т. 55, J5 6, с. I5П-I514. 66. Кутолин С.А., Котюков В.И. Прогнозирование на ЭВМ типа кристаллической ... Теги: [Процессы и аппараты химической технологии](#) - [Диссертация](#)

От редакции

К настоящему времени позиция автора в литературе, науке, философских концепциях достаточно апробирована и с ней может ознакомиться любой желающий на сайтах:

http://kutol.narod.ru/PUBL/Retro_Publications.htm

<http://kutol.narod.ru/UCHEBNIK/NEWBAZAs.PDF>

<http://kutol.narod.ru/PHILOS/p1.htm>

http://kutol.narod.ru/KUT_GOLD/kutsa.htm

Старший научный сотрудник IAS of NCD,

Дипломированный специалист психологии Alex Meltser

P.S. Смотри также специализированную работу: С.А.Кутолин. Круг моих научных интересов. Новосибирск: Chem.Lab.NCD, 2000.-77с.

<http://kutol.narod.ru/KRUG/krugi.htm>

Ежегодники "Химический дизайн":

Реферируется Chemical Abstracts Service в транскрипции: "Khimicheskii Dizain"

1. "Химический дизайн"-1998. "Физико-химические модели и пропедевтика в естествознании".
2. "Химический дизайн"-1999. "Контекст-хроника научных концепций как опыт рефлексии".
3. "Химический дизайн"-2000. "Физико-химические модели и концепции естествознания".
4. "Химический дизайн"-2001. "Био-физико-химические модели и концепции естествознания".
5. "Химический дизайн"-2002. "Метаязыки в науке и концепции естествознания".
6. "Химический дизайн"-2003. "Посвящен 100-летию проф.Н.И.Кобозева".
7. "Химический дизайн"-2004. "Посвящен пропедевтике метаязыков в рефлексии естествознания".
8. "Химический дизайн"-2005. "Пропедевтика в науке и рефлексии естествознания".
9. "Химический дизайн"-2006. "Пролегомены дизайна в науке и рефлексии естествознания".
10. "Химический дизайн"-2007. "Метахимия дизайна в науке и рефлексии естествознания".
11. "Химический дизайн"-2008. "Метахимия и нанотехнология в науке и рефлексии естествознания".
12. "Химический дизайн"-2009. "Дизайн метахимии в науке и рефлексии естествознания".
13. "Химический дизайн"-2010. "Дизайн нанотехнологии и метахимии в науке и рефлексии естествознания".
14. "Химический дизайн"-2011. "Метахимия дизайна рефлексии естествознания биосферы в осознании Ноосферы". - Избранные работы проф. Кутолина С.А.
15. "Химический дизайн"-2012. «Рефлексия метахимии дизайна в естественных науках». (Препаративная и физическая химия) К 50-летию (1962-2012гг) научного труда проф. Кутолина С.А. .
16. "Химический дизайн"-2013. «МЕТАХИМИЯ ДИЗАЙНА РЕФЛЕКСИИ НАУКОМЕТРИИ И ЭВЕНТОЛОГИИ» - Избранные работы проф. Кутолина С.А.
17. "Химический дизайн"-2014. «МЕТАХИМИЯ ДИЗАЙНА РЕФЛЕКСИИ МЫСЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА» - Избранные работы проф. Кутолина С.А.
18. "Химический дизайн"-2015. »ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ МЕЗОХИМИИ В ПРОПЕДЕВТИКЕ МЕТАХИМИИ»- Публикации работ проф. Кутолина С.А. к 75-летию.

CAS Source Index (CASSI) Search Result

Displaying Record for Publication: Khimicheskii Dizain

Entry Type	Active Serial
Title	Khimicheskii Dizain
Abbreviated Title	Khim. Dizain
Translated Title	Chemical Design
CODEN	KDHIAM
Language of Text	Russian
Summaries In	Russian
History	1998+
Publisher Name	Chem.Lab.NCD

О перечне рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций

Решение президиума от 2 марта 2012 г. № 8/13

Заключение президиума от 25 мая 2012 г. № 22/49

Перечень российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук редакции 2012 года.

Высшая аттестационная комиссия Министерства образования и науки Российской Федерации в соответствии с Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 30.01.2002 №74, Положением о Высшей аттестационной комиссии, утвержденным Приказом Минобр-науки России от 03.07.2006 № 177 публикует Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание учёной степени доктора и кандидата наук. Перечень сформирован на основе утвержденных критериев, которым должны удовлетворять издания, претендующие на включение в Перечень. Научные периодические издания, удовлетворяющие достаточному условию, текущие номера которых или их переводные версии на иностранном языке включены в хотя бы одну из систем цитирования (библиографических баз) Web of Science, Scopus, Web of Knowledge, Astrophysics, PubMed, Mathematics, Chemical Abstracts, Springer, Agris, GeoRef, являются включенными в Перечень.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	4
От автора	5
Гипергеометрическое дифференциальное уравнение в модели «хаоса» - «порядка» мезоструктуры физико-химического материаловедения	6
Квазиатомные модели КЛОП и КРЭП в мезоструктуре физико-химического материаловедения конструкционных свойств сталей	13
Квантовые ансамбли мезоструктуры в физико - химическом материаловедении	27
Макроскопические свойства карбидных фаз, дефектообразование и механизм синтеза интерметаллидов амальгамы ртути как функция ансамблей мезоструктуры	39
Физико-химическая механика зернистой среды как функция ансамблей мезоструктуры на примере прочности нитридной керамики	53
Физико-химическая механика зернистой среды как функция ансамблей мезоструктуры на примере разрушения стекла и бетонов	66
Природа квантово – флуктуационных ансамблей мезоструктуры на примере физико – органической химии	76
Универсальная компьютерная интегрированная вычислительная среда в операциях КЛОП и КРЭП на примере мезохимии	87
<i>О ретроспективе ссылаемости в диссертациях на работы проф. Кутолина С.А. с сотрудниками</i>	94
От редакции	99
Ежегодники "Химический дизайн"(1998-2015): Реферируется Chemical Abstracts Service в транскрипции: "Khimicheskii Dizain"	100
<i>О перечне рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций</i>	102

КУТОЛИН СЕРГЕЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ МЕЗОСТРУКТУРЫ

**Печатается в соответствии с Уставом Академии (п.2.5),
утвержденным Советом Экспертов 15 июля 1996 г.**

**Is printed according to the Charter of Academy (item 2.5),
By authorized Advice of the Experts 15 Juli 1996 Y.**

ИБ № 191

Гарнитура Times.Формат 60x84 1/16

5 печ.л., 6 уч.изд.л. Заказ 2015-Х.

Тираж 1100 экз.

Цена договорная

Издательство Chem.Lab.NCD

630111, Новосибирск-111, а/я-325. ИБ № 11879