

Внутренними являются соответствия между элементами общего множества. Таковы, например, соответствия между числами, рассматриваемыми как сумма и разность, или как произведение и частное двух чисел. Соответствия между элементами разных множеств-внешние. Таковы, например, соответствия между вещественными и мнимыми числами.

2. Определены две операции **внутреннего соответствия** пар чисел вещественного множества: 1) операция соответствия суммы и разности и 2) операция соответствия произведения и частного.

Их полезно рассматривать как некие **арифметические операции соответствия**, дополняющие **обычные арифметические операции счета**.

3. Понятие о соответствии и операциях соответствия распространяются не только на числа, но и на функции и на геометрические объекты. Продемонстрировано существование неявных соответствий между: 1) окружностями, параблами и равносторонними гиперболами, 2) эллипсами, параблами и не равносторонними гиперболами, 3) гиперболическими и тригонометрическими синусами и косинусами, 4) логарифмической функцией (16) и тригонометрическими арктангенсами.

4. Существуют **элементарные функции**, определяемые **только степенными рядами** и не имеющие какого-либо другого определения. Таковы и

1) четыре ранее введенные элементарные факториальные квартовые функции A, B, C и D (ур.11). Ими образуется квартовое множество факториальных квартовых функций, включающее экспоненту, тригонометрические, гиперболические и многие другие функции.

2) введенные в этой работе четыре элементарные не факториальные квартовые функции, A^*, B^*, C^* и D^* (уравнения (24)), образующие другое квартовое множество не факториальных квартовых функций. К нему принадлежат и введенные в этой работе R и L -функции (ур.(18-19), также как и некоторые из рассмотренных в работе логарифмических и обратных тригонометрических функций.

Литература

1. Кокотов Ю.А. 2019. East European Scientific Journal 3, (43).21-32.

Соответствие вещественного и комплексного пространств.

Меж алгебраические операции соответствия.

2. Смолянский М.Л. 1967. Таблицы неопределенных интегралов. Москва. Изд. физ. мат. лит.

3. Кокотов Ю.А. 2018. Международный научно-исследовательский журнал. 3, (69), 18-23. Элементарные квартовые функции и образуемые ими множества.

Yurov V.M.

Candidate of phys.-mat. sciences, associate professor

Guchenko S.A.

PhD student

Makhanov K.M.

Karaganda State University named after EA. Buketov, Kazakhstan, Karaganda

SURFACE TENSION OF SOLIDS

Юров В.М.

кандидат физ.-мат. наук, доцент

Гученко С.А.

докторант PhD

Маханов К.М.

кандидат физ.-мат. наук, доцент

Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, Казахстан, Караганда

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Summary. Several methods for determining the surface tension of solids from the size dependence of the physical properties of nanostructures are proposed. The surface tension (energy) of dielectrics is determined by the size dependence of their luminescence, magnetic materials by the size dependence of their magnetic susceptibility. The dimensional dependences of the mechanical and electrical properties of solids are also used. Comparison with known methods shows their good accuracy.

Аннотация. В работе предлагаются несколько методов определения поверхностного натяжения твердых тел по размерной зависимости физических свойств наноструктур. Определяются поверхностное натяжение (энергия) диэлектриков по размерной зависимости их люминесценции, магнитных материалов по размерной зависимости их магнитной восприимчивости. Используются также размерные зависимости

механических и электрических свойств твердых тел. Сравнение с известными методами показывает их хорошую точность.

Keywords: surface tension, surface, free energy, phase separation.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, поверхность, свободная энергия, раздел фаз.

Постановка проблемы

Поверхностное натяжение - основная характеристика процессов, связанных с участием поверхностей или границ раздела фаз. Поверхностное натяжение определяет свободную энергию (работу), которую необходимо затратить, чтобы образовать единицу площади поверхности или раздела фаз.

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

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

Анализ последних исследований и публикаций

О поверхности твердых тел начали задумываться еще в начале XX столетия после создания квантовой механики (Тамм, Шокли и др.). В 20-х годах появились и эксперименты, обзор которых был дан в работах [1, 2]. Появились и теоретические работы [3, 4]. Прорыв о поверхности твердых тел произошел после 80-х годов прошлого столетия, когда освоили сверхвысокий вакуум, атомно-силовую и другие виды спектроскопий. Начало XXI столетия совпало с интенсивным

исследованием наноструктур, где поверхность играет определяющую роль. Об энергии поверхности также начали говорить [5, 6]. О последних публикациях можно сделать обзор по докторским и кандидатским диссертациям на эту тему [7-12]. Особую роль здесь играют работы Кабардино-Балкарского государственного университета.

В настоящей работе мы сделаем обзор наших исследований, которые посвящены поверхностному натяжению твердых тел, но которые не заслужили столь широкого обсуждения.

Способ измерения поверхностного натяжения твердых тел.

Для измерения поверхностного натяжения твердых тел нами использовалась размерная зависимость физического свойства $A(r)$ [13-15]:

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

Параметр d связан с поверхностным натяжением σ формулой [13-15]

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

Здесь σ —поверхностное натяжение массивного образца; v —объем одного моля; R —газовая постоянная; T —температура. Для рис. 1 исследовалась зависимость интенсивности рентгенолюминесценции хлорида калия от размера зерна люминофора [15].

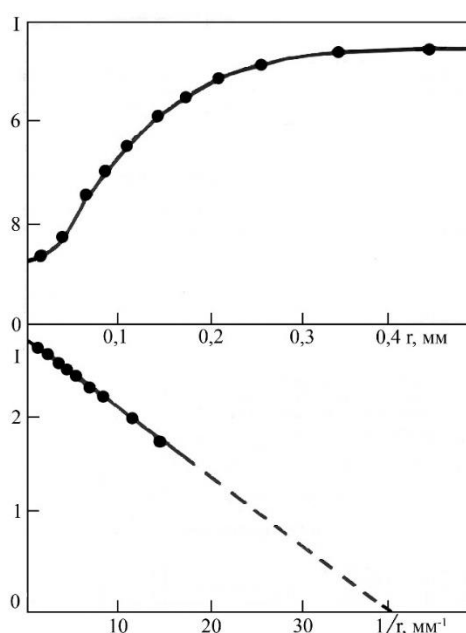


Рисунок 1 – Зависимость относительной люминесценции I/I_0 от размера зерна люминофора KCl

Интенсивность рентгенолюминесценции образцов определялась стандартным фотоэлектрическим методом. Размер зерна образца определялся с помощью металлографического микроскопа. В координатах $I \sim 1/r$ экспериментальная кривая спрямляется в соответствии с (1), давая значение $d = 0,02$ мкм. Для $KCl\theta = 37,63$ см³/моль и из (2) для поверхностного натяжения получено: $\sigma = 0,221 \cdot \text{Дж/м}^2$.

Способ измерения поверхностного натяжения магнитных материалов.

Способ применяли для определения поверхностного натяжения магнетитов (Fe_3O_4)

Соколовского и Сарбайского месторождений (рис. 2). Удельная намагненность магнетитов χ исследовалась на вибрационном магнитометре. Размер зерна магнетита определялся на микроскопе МИМ-8. Результаты приведены нами на рис. 2 и в работе [16]. В координатах $\chi/\chi_0 \sim 1/r$ экспериментальная кривая спрямляется в соответствии с (1), давая значение $d = 7,7$ нм. Для магнетита $v = 44,5$ см³/моль, и из соотношения (2) для поверхностного натяжения получаем: $\sigma = 1,561 \cdot \text{Дж/м}^2$. Расчеты по формулам [17] с использованием экспериментальных значений намагненности дали значение $\sigma = 1,55 \cdot \text{Дж/м}^2$, что совпадает с приведенным выше

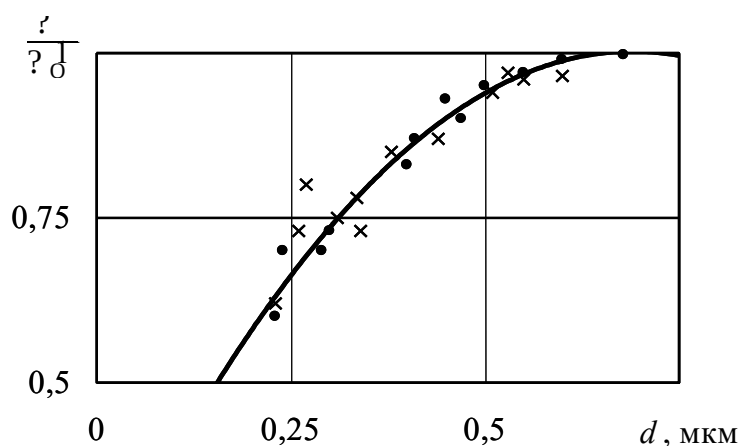


Рисунок 2 - Зависимость относительной магнитной восприимчивости от диаметра зерна магнетита

Размерные эффекты проявляются в температуре Кюри, в сильном увеличении коэрцитивной силы и магнитного момента, в сдвиге петель гистерезиса, в необратимости кривых

намагничивания и т.д. [18]. На рис. 3 приведена размерная зависимость температуры Кюри некоторых магнитных структур по формуле (1) [19].

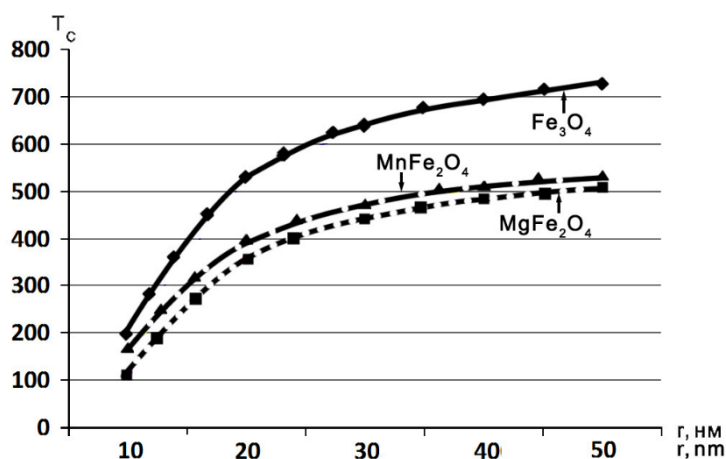


Рисунок 3 - Размерная зависимость температуры Кюри T_c

Способ определения поверхностного натяжения люминофоров.

Недостатком описанного в [15] метода является трудоемкость и длительность пробоподготовки, связанная с отбором частиц твердого тела под микроскопом и формированием соответствующих проб по размерам частиц для последующего измерения интенсивности

люминесценции каждой пробы.

В работе [20] этот недостаток нами устранен путем изменения процесса пробоподготовки и физического принципа измерения поверхностного натяжения. В этой работе проба готовится в виде массивной навески, но с различной концентрацией активатора, а в качестве физического принципа процесса измерения взято явление температурного

тушения люминесценции.

Зависимость энергии активации температурного тушения люминесценции от обратной концентрации активатора в люминофоре описывается формулой:

$$Q = \text{const} \cdot \left(1 - \frac{N_{\text{кр}}}{N}\right), \quad (3)$$

где Q - энергия активации температурного тушения люминесценции; N - концентрации активатора в люминофоре.

Параметр $N_{\text{кр}}$ связан с поверхностным натяжением σ формулой:

$$N_{\text{кр}} = \frac{2\sigma\vartheta}{RT}, \quad (4)$$

где ϑ - молярный объем основы люминофора; R - универсальная газовая постоянная; T - температура (K), при которой производится измерение.

Построенная зависимость в координатах $Q \sim 1/N$ ($1/N$ - обратная концентрация активатора в

люминофоре) получается прямая, тангенс угла наклона, который определяет $N_{\text{кр}}$, и по формуле (4) рассчитывается поверхностное натяжение люминофора (σ).

Способ применяли для определения поверхностного натяжения кристаллов KBr, с примесью ионов таллия в качестве активатора.

Люминофоры на основе KBr готовились стандартным методом. Кристаллы KBr растирались в порошок, в который в определенных количествах добавляется TlBr. Затем смесь прокаливалась при температуре $0.52 T_{\text{пл}}$ ($T_{\text{пл}}$ - температура плавления основы - KBr). Концентрация таллия в KBr варьировалась в пределах от 0,001 до 0,1 мол.% с шагом 0,0025 мол.%.

Температурная зависимость интенсивности люминесценции определялась стандартным фотоэлектрическим методом. Для каждой концентрации активатора измеряем температурную зависимость интенсивности люминесценции и по формуле (3) определяем $Q_1, Q_2, \dots, Q_n$. Затем строим зависимость $Q(N)$, представленную на рис. 4.

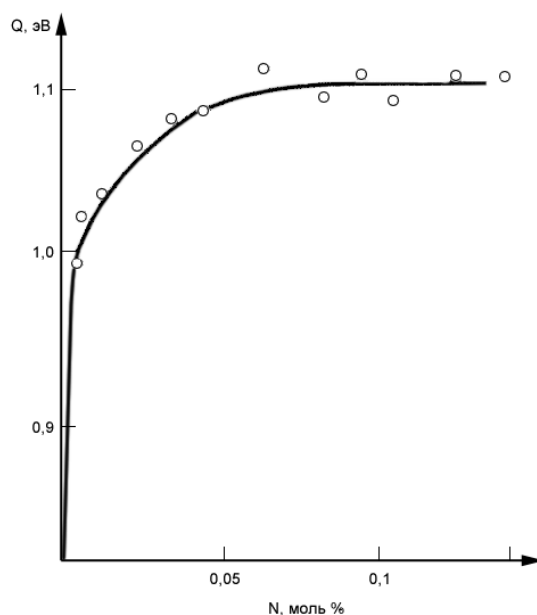


Рисунок 4 - Зависимость энергии активации Q от концентрации центров люминесценции для KBr-Tl

В координатах $Q \sim 1/N$ экспериментальная кривая спрямляется в соответствии с формулой (3), давая значение $N_{\text{кр}} = 0,875$ мол.%. Для $KBr\vartheta = 43,3$ см³/моль и из соотношения (4) для поверхностного натяжения получено: $\sigma = 0,252$ Дж/м². Это значение по порядку величины соответствует и KCl, определенному нами выше.

Способ определения поверхностного натяжения осаждаемых покрытий.

В работе [21] нами предложены методы определения поверхностного натяжения осаждаемых покрытий. В первом методе предусматривается измерение поверхностного натяжения путем определения зависимости микротвердости от толщины осаждаемого

покрытия.

Зависимость микротвердости осаждаемого покрытия от его толщины описывается формулой:

$$\mu = \mu_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{h}\right), \quad (5)$$

где μ - микротвердость осаждаемого покрытия; μ_0 - «толстого» образца; h - толщина осаждаемого покрытия. Параметр d связан с поверхностным натяжением σ формулой (2).

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

натяжение осаждаемого покрытия (σ).

В качестве примера рассмотрим определение поверхностного натяжения нитрид титановых упрочняющих покрытий на сталь. Результаты показаны на рис. 5. В координатах $\mu/\mu_0 \sim 1/h$ экспериментальная кривая спрямляется в

соответствии с формулой (5), давая значение $h = 1,3$ мкм. Для нитрида титана $\vartheta = 11,44$ см³/моль и из соотношения (2) для поверхностного натяжения получено: $\sigma = 0,474$ Дж/м².

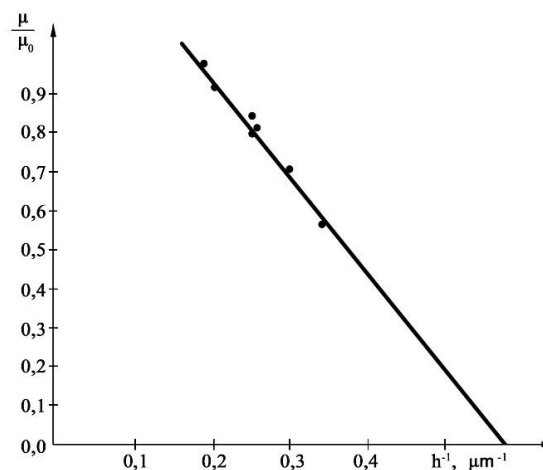
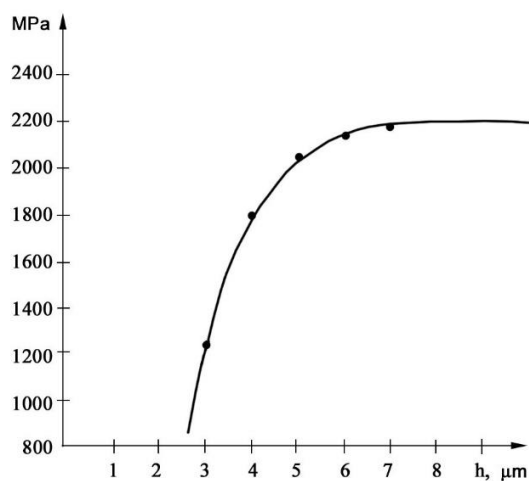


Рисунок 5 - Зависимость микротвердости от толщины (а) и обратной толщины (б) нитрида титанового покрытия на стали X12

Экспериментальная зависимость электропроводности Ω осаждаемого покрытия от его толщины h описывается формулой, аналогичной формуле (5):

$$\Omega = \Omega_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{h}\right), \quad (6)$$

где Ω_0 - электрическая проводимость массивного образца, а d определяется формулой (2).

Электрическая проводимость нитрид титановых покрытий определялась безконтактным методом. В координатах $\Omega \sim 1/h$ экспериментальная кривая спрямляется в соответствии с формулой (6), давая значение $d = 1,4$ мкм. Для нитрида титана $\vartheta = 11,44$ см³/моль и из соотношения (2) для поверхностного натяжения получено: $\sigma = 0,479$ Дж/м². Это значение практически совпадает с результатом, полученным из зависимости микротвердости от толщины покрытия.

Выводы и предложения

Выше нами показано, что для наноструктур характерным свойством является размерная зависимость всех физических свойств. Этот факт является доказанным [22-24]. Нами получены уравнения (1)-(6), по которым экспериментально можно определять параметр d , и который дает (формула (2)) поверхностное натяжение твердых тел с хорошей точностью [25-28].

Среди предложенных нами методов определения поверхностного натяжения твердых тел, можно отметить наиболее удобными - это методы осаждения тонких пленок. Эти методы

довольно широко распространены (включая лазерное испарение) и определять толщину пленки можно с любой точностью.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК. Гранты №0118РК000063 и №Ф.0781.

Литература

- 1 Кузнецов В.Д. Поверхностная энергия твердых тел. - М.: Гостехиздат, 1954. - 226 с.
- 2 Гегузин Я.Е., Овчаренко Н.Н. Методы определения поверхностной энергии твердых тел // УФН, 1962, Т.76, Вып. 2. - С. 283-305.
- 3 Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. - Л.: Химия, 1967. - 388 с.
- 4 Гохштейн А.Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. - М.: Наука, 1976. - 256 с.
- 5 Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. - Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2008. - 508 с.
- 6 Мамонова М.В., Прудников В.В., Прудникова И.А. Физика поверхности, теоретические модели и экспериментальные методы. - М.: Физматлит, 2011. - 400 с.
- 7 Аристов В.Ю. Структура и электронные свойства чистой и покрытой ультратонкими металлическими слоями поверхности полупроводников в интервале температур 10К - 1200К. - Дисс. доктора физ.-мат. наук, Черноголовка, 2002. - 310 с.
- 8 Манукянц А.Р. Влияние внешних воздействий на поверхностную энергию и поверхностное сопротивление металлических

систем. - Дисс. канд. физ.-мат. наук, Нальчик, 2010. – 115 с.

9 Камболов Д.А. Поверхностные свойства расплавов на основе свинца, цинка, олова и образование микро(нано)фаз при их взаимодействии с медью, алюминием и специальными сталями. - Дисс. канд. тех. наук, Нальчик, 2014. – 138 с.

10 Шебзухов З.А. Размерная зависимость поверхностного натяжения и поверхностной энергии металлических наночастиц на границах жидкость–пар и твердое–жидкость. - Дисс. канд. физ.-мат. наук, Нальчик, 2014. – 193 с.

11 Гудиева О.В. Поверхностные свойства и ионный перенос в металлических и диэлектрических наноструктурах. – Дисс. канд. физ.-мат. наук, Нальчик, 2018. – 130 с

12 Жевненко С.Н. Поверхностная энергия и фазовые переходы на поверхностях в двухкомпонентных системах на основе металлов подгруппы меди. - Дисс. доктора физ.-мат. наук, Москва, 2018. – 231 с.

13 Юров В.М., Ещанов А.Н., Кукетаев А.Т. Способ измерения поверхностного натяжения твердых тел //Патент РК № 57691. Оpubл. 15.12.2008, Бюл. № 12.

14 Юров В.М., Портнов В.С., Пузеева М.П. Способ измерения поверхностного натяжения и плотности поверхностных состояний диэлектриков //Патент РК № 58155. Оpubл. 15.12.2008, Бюл. № 12.

15 Юров В.М. Способ измерения поверхностного натяжения люминофоров // Патент РК № 23223. Оpubл. 27.11.2010, Бюл. № 11.

16 Юров В.М., Портнов В.С., Пузеева М.П. Способ измерения поверхностного натяжения магнитных материалов //Патент РК № 58158. Оpubл. 15.12.2008, Бюл. № 12.

17 Вонсовский С.В. Магнетизм. – М.: Наука, 1971. – 1032 с.

18 Никифоров В.Н., Игнатенко А.Н., Ирхин В.Ю. Влияние размеров и поверхности на магнетизм наночастиц магнетита и маггемита // ЖЭТФ, 2017, Т.151, вып.2. – С. 356 – 363.

19 Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А. Толщина поверхностного слоя атомарно-гладких магнитных наноструктур // Нано- и микросистемная техника, 2019, №6. – С. 347-352.

20 Юров В.М. Методические основы синтеза новых люминофоров // Новости науки Казахстана, 2008.-№ 3. - С. 23-28.

21 Юров В.М., Гученко С.А., Ибраев Н.Х. Способ измерения поверхностного натяжения осаждаемых покрытий. Патент РК № 66095. Оpubл. 15.11.2010, Бюл. № 11.

22 Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. - М.: Физматлит, 2009. - 416 с.

23 Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологии. - М.: Бином, 2016. - 431 с.

24 Морозов А.И. Фрустрированные магнитные наноструктуры. - М.: Физматлит, 2017. - 144 с.

25 Юров В.М., Портнов В.С., Ибраев Н.Х., Гученко С.А. Поверхностное натяжение твердых тел, малых частиц и тонких пленок // Успехи современного естествознания, 2011, № 11. - С. 50-57.

26 Колесников В.А., Юров В.М. Термодинамика и люминесцентный газовый анализ // Успехи современного естествознания, 2013, № 4. - С. 122-125.

27 Юров В.М., Портнов В.С., Пузеева М.П. и др. Некоторые вопросы механических свойств наночастиц и наноматериалов // Фундаментальные исследования, 2016, №12, Ч.2. – С. 349-354.