

КОНФЕРЕНЦИИ И СИМПОЗИУМЫ**Научная сессия****Отделения физических наук Российской академии наук**

(29 марта 2006 г.)

29 марта 2006 г. в конференц-зале Физического института им. П.Н. Лебедева РАН состоялась Научная сессия Отделения физических наук Российской академии наук. На сессии были заслушаны доклады:

1. **Бункин А.Ф., Нурматов А.А., Першин С.М.** (Научный центр волновых исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва). *Когерентная четырехфотонная спектроскопия низкочастотных либраций молекул в жидкости*.

2. **Симоненко В.А.** (Российский федеральный ядерный центр "Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики им. Е.И. Забабахина", г. Снежинск, Челябинская обл.). *Исследование высокointенсивных процессов и экстремальных состояний веществ с помощью ядерных взрывов; некоторые применения результатов*.

3. **Бучельников В.Д., Таскаев С.В.** (Челябинский государственный университет), **Васильев А.Н.** (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова), **Коледов В.В., Ховайло В.В., Шавров В.Г.** (Институт радиотехники и электроники РАН, Москва). *Магнитные сплавы с памятью формы: фазовые переходы и функциональные свойства*.

Краткое содержание докладов публикуется ниже.

PACS numbers: 33.20.-t, 42.65.-k, 87.50.Jk

Когерентная четырехфотонная спектроскопия низкочастотных либраций молекул в жидкости

А.Ф. Бункин, А.А. Нурматов, С.М. Першин

1. Введение

Одной из наиболее актуальных проблем в исследовании ассоциированных жидкостей (в том числе жидкой воды и водных растворов белков) является изучение молекулярной структуры ближнего порядка этих сред, формы и размеров молекулярных комплексов, образующихся в результате сильного межмолекулярного взаимодействия. Такая информация может быть получена из данных по рассеянию тепловых нейтронов [1–3], а также из оптических спектров низкочастотных молекулярных движений в жидкости. Спектры спонтанного

комбинационного рассеяния (КР) света (в диапазоне $< 100 \text{ см}^{-1}$) и рассеяния в крыле Рэлея [4] вблизи нулевых частотных отстроек также содержат сведения о структуре молекулярных комплексов в жидкости, поскольку зависят от межмолекулярных колебаний и ориентационных движений молекул. Однако использование классических методов оптической спектроскопии (инфракрасное (ИК) поглощение и КР) в спектральной области от нескольких единиц до 100 см^{-1} (0–3 ТГц) наталкивается на ряд экспериментальных трудностей.

Отдельной сложной проблемой является спектроскопия низкочастотных колебательных и вращательных резонансов, лежащих в диапазоне $1–5 \text{ см}^{-1}$, возникающих в тех средах, где возможно существование устойчивых молекулярных комплексов сложной формы с временем жизни, значительно превышающим время переключения водородной связи $\sim 10^{-13} \text{ с}$. Такие резонансы могут появляться в биологических макромолекулах, состоящих, как правило, из субглобул с молекулярным весом $\sim 10^3$ а.е., соединенных пептидными или водородными связями [5, 6]. Изучение подобных резонансов расширяет понимание геометрии соединения биологических макромолекул с молекулами растворителя и механизмы движения этих комплексов.

Одним из направлений нелинейно-оптической спектроскопии, позволяющим эффективно решать данную задачу, является четырехфотонная спектроскопия крыла Рэлея [7, 8]. Этот подход дает возможность существенно повысить отношение сигнал/шум в низкочастотных спектрах за счет фазирования в макроскопическом объеме ориентационных и трансляционных движений молекул с помощью двух лазерных волн с частотами ω_1 и ω_2 , разность которых $\omega_1 - \omega_2$ сканируется в области крыла Рэлея. Измеряемым параметром здесь является состояние поляризации излучения на частоте $\omega_s = \omega_1 - (\omega_1 - \omega_2)$, нелинейный источник которого имеет вид [9, 10]

$$\mathbf{P}_i^{(3)} = 6\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_s; \omega_1; \omega_2; -\omega_1)\mathbf{E}_j^{(1)}\mathbf{E}_k^{(2)}\mathbf{E}_l^{(1)*}. \quad (1)$$

Здесь $\chi^{(3)}$ — кубическая восприимчивость среды, пропорциональная корреляционной функции флуктуаций оптической анизотропии, $\mathbf{E}^{(1)}$ и $\mathbf{E}^{(2)}$ — амплитуды взаимодействующих полей. Интенсивность регистрируемого сигнала $I_s \propto |\chi^{(3)}|^2 I_1^2 I_2$. Подчеркнем, что четырехфотонное взаимодействие лазерных полей с ансамблем

молекул задает фазу их колебательных и вращательных мод во всем объеме среды, находящемся одновременно под действием излучения с частотами ω_1 и ω_2 .

Спектральное разрешение в четырехфотонной спектроскопии определяется шириной аппаратной функции, равной в первом приближении свертке ширины спектра генерации обоих лазеров с частотами ω_1 и ω_2 . Эти частоты в наших измерениях (см. разделы 2, 3) находились в области прозрачности исследуемой среды; спектральное разрешение составляло $\sim 0,1 \text{ см}^{-1}$.

Отметим, что в четырехфотонной спектроскопии крыла Рэлея при соответствующем выборе поляризации волн $E^{(1)}$ и $E^{(2)}$ [6–8] измеряется сигнал, пропорциональный мнимой части кубической восприимчивости среды: $I_s \sim (\text{Im } \chi^{(3)})^2$. Это обстоятельство обеспечивает важное преимущество четырехфотонного рассеяния по сравнению с ИК-спектроскопией, поскольку здесь появляется возможность регистрировать, используя единую технику эксперимента, резонансы поглощения электромагнитного излучения для слоев жидкости толщиной до 30 см в широкой (вплоть до терагерцевого диапазона) области спектра (0–30 ТГц). Несомненно, указанное преимущество оказывается принципиальным при исследовании биомакромолекул, поскольку позволяет изучать их низкочастотные спектры в естественной среде — в водных растворах. Отметим, что для непрерывного перекрытия такого диапазона частот (0–30 ТГц) в миллиметровой и субмиллиметровой спектроскопии требуется использование нескольких типов источников излучения [11].

Другое преимущество обусловлено возможностью различать вклады в регистрируемый сигнал, связанные с различными механизмами ориентационной релаксации в жидкости [12, 13], которые по-разному проявляются в спектрах четырехфотонного рассеяния. Так, уширение линии с центром на нулевой частоте, $\omega_1 - \omega_2 = 0$ (узкая часть крыла Рэлея), обусловлено медленными ориентационными движениями молекулярных ассоциатов, тогда как вклад быстрого вращательного движения молекул должен проявляться в широкой части крыла Рэлея, $|\omega_1 - \omega_2| > 1$. Возможность существования ориентационной релаксации, эквивалентной свободному вращению молекул в жидкой фазе за времена меньшие 1 пс, обсуждалась в ряде работ [12, 13]. Однако спектр, состоящий из узких резонансов свободного вращения молекул в жидкости, пока, насколько нам известно, непосредственно не регистрировался.

Одна из фундаментальных задач, возникающих в физике жидкого состояния, в частности в физике воды, заключается в объяснении особенностей водородной связи в средах, молекулы которых различаются значением ядерного спина атомов водорода. Примерами таких молекул являются орто- и парамодификации молекул воды, в которых суммарный спин атомов водорода равен либо 1 (ортомолекулы), либо 0 (параизомеры). Молекулы орто- и парацизомеров H_2O в водяном паре в равновесных условиях находятся в соотношении 3 : 1, они отличаются вращательным спектром [14] и хорошо идентифицируются в газовой фазе [15]. В работе [15] обнаружено, что при пропускании водяного пара через пористый материал с развитой поверхностью, а также над поверхностью органических (ДНК, белок лизоцим) и неорганических соединений [16] происходит обогащение паров воды молекулами ортоизомеров.

Наблюдаемое селективное отклонение от равновесного соотношения объяснялось тем, что непрерывно вращающиеся ортоизомеры молекулы воды обладают большей подвижностью, тогда как парамолекулы характеризуются большей способностью к образованию комплексов. Вопрос о существовании и спектроскопических проявлениях орто- и паракомпонент воды в жидкой фазе остается пока открытым. Неясно также, существует ли какая-либо селективность по признаку орто- и парамодификации молекул в межмолекулярных взаимодействиях в жидкости.

В этом докладе приводится обзор последних экспериментов лаборатории прикладной гидрофизики Научного центра волновых исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, в которых с помощью четырехфотонного рассеяния наблюдались спектры низкочастотных либраций (крутильных колебаний) и вращений молекул в различных жидкостях в диапазоне 0–3 ТГц. Выбор жидкостей был основан на гипотезе о том, что вклад вращательных резонансов в сигнал четырехфотонного рассеяния будет увеличиваться по мере ослабления межмолекулярного взаимодействия. Кроме того, были систематически изучены спектры четырехфотонного рассеяния в области 0–100 cm^{-1} в макроскопическом объеме водных растворов белка α -химотрипсин. Такой выбор диапазона был обусловлен тем, что именно в этом диапазоне расположены резонансы Мандельштама–Бриллюэна, крыло Рэлея, а также КР-резонансы, относящиеся к колебательным и ориентационным движениям молекулярных фрагментов белка и собственные низкочастотные спектры орто- и пара-спин-изомеров молекул H_2O в жидкой фазе.

2. Эксперимент

Эксперименты проводились на установке, подробно описанной в [17]. Две встречные волны $E^{(1)}$ и $E^{(2)}$ с частотами ω_1 и ω_2 распространялись в кювете с жидкостью. Входное и выходное окна кюветы, изготовленные из плавленого кварца, незначительно влияли на состояние поляризации проходящего лазерного излучения. Волна $E^{(1)}$ (излучение второй гармоники Nd:YAG-лазера, работающего на одной продольной моде, типичная плотность мощности $\sim 60 \text{ МВт см}^{-2}$) имела круговую поляризацию. Волна $E^{(2)}$, перестраиваемая по частоте (плотность мощности $\sim 10 \text{ МВт см}^{-2}$), являлась линейно поляризованной. При таком выборе состояний поляризации взаимодействующих волн [9, 10] нерезонансный вклад от электронной подсистемы среды в сигнал, определяемый нелинейным источником (1), может быть существенно подавлен настройкой поляризационного селектора.

Поскольку орты поляризации волны сигнала на частоте ω_s и волны $E^{(2)}$ неколлинеарны, а их направления распространения совпадают, сигнал четырехфотонного рассеяния селектировался призмой Глана. Ширина аппаратной функции спектрометра ($\sim 0,1 \text{ см}^{-1}$) и спектральный диапазон (от -1200 до 300 см^{-1}) определялись выходными характеристиками лазера на растворе красителя "Coumarin-500" в этаноле. Этот лазер (волна $E^{(2)}$) накачивался излучением третьей гармоники Nd:YAG-лазера и программно перестраивался по частоте. Для каждого значения частоты ω_2 производилось усреднение сигнала по 10–30 отсчетам, затем частота лазера перестраивалась автоматически с шагом

$\sim 0,119 \text{ см}^{-1}$. Нулевая частотная отстройка привязывалась с точностью до $0,02 \text{ см}^{-1}$ по резонансам Мандельштама–Бриллюэна, дальнейшая перестройка длины волны контролировалась по модам интерферометра Фабри–Перо с базой 7 мм (область дисперсии $\sim 1,4 \text{ см}^{-1}$).

Измерения проводились в воде "Milli-Q" (H_2O), тяжелой воде (D_2O), 30%-ном и 5%-ном водных растворах перекиси водорода (H_2O_2) и белка α -химотрипсин (концентрации 10 и 17 мг мл^{-1}), а также в жидким четыреххлористом углероде (CCl_4) в спектральном диапазоне от -100 до 100 см^{-1} . Здесь отрицательные отстройки относились к сигналу рассеяния в антистоксовой области. Вода "Milli-Q" (реагентное качество, тип I, сопротивление $18,2 \text{ МОм см}$, остаточные примеси не более 20 мкг л^{-1}) производилась непосредственно перед экспериментом на установке "Millipore". Образцы D_2O , H_2O_2 и CCl_4 являлись промышленными реактивами классов ОСЧ (особо чистый) и ХЧ (химически чистый). Среди перечисленных сред наиболее сильное межмолекулярное взаимодействие, вызванное водородной связью, наблюдается в H_2O , а слабое — в CCl_4 , молекулы которого считаются сферическими волчками [18].

3. Результаты эксперимента

На рисунке 1 приведены спектры четырехфотонного рассеяния в спектральном диапазоне от -8 до 8 см^{-1} , полученные в CCl_4 , H_2O и водном растворе перекиси водорода в одинаковых условиях эксперимента. В спектральной области $\pm 0,5 \text{ см}^{-1}$ в каждом из спектров наблюдается дублет линий (отмечены стрелками), вызванный рассеянием на акустических фонах (резонансы Мандельштама–Бриллюэна), и ряд узких, сравнимых с шириной аппаратной функции спектрометра, резонансов в области $> 1 \text{ см}^{-1}$. Для удобства сравнения спектры, представленные на рис. 1, нормированы на соответствующие максимумы сигналов четырехфотонного рассеяния на резонансах Мандельштама–Бриллюэна, сечение которых в CCl_4 примерно в 5 раз

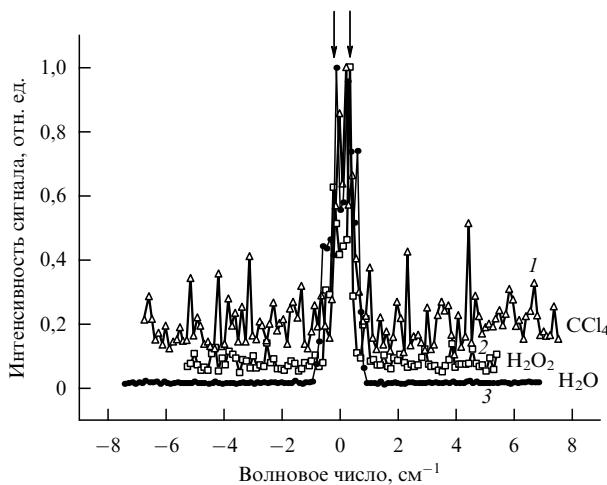


Рис. 1. Спектры четырехфотонного рассеяния, нормированные на соответствующие максимумы сигналов на резонансах Мандельштама–Бриллюэна в следующих жидкостях: CCl_4 (кривая 1), H_2O_2 (кривая 2) и H_2O (кривая 3) в спектральном диапазоне от -8 до 8 см^{-1} . В спектральной области $\pm 0,5 \text{ см}^{-1}$ в каждом из спектров наблюдается дублет линий (отмечены стрелками), вызванных рассеянием на акустических фонах.

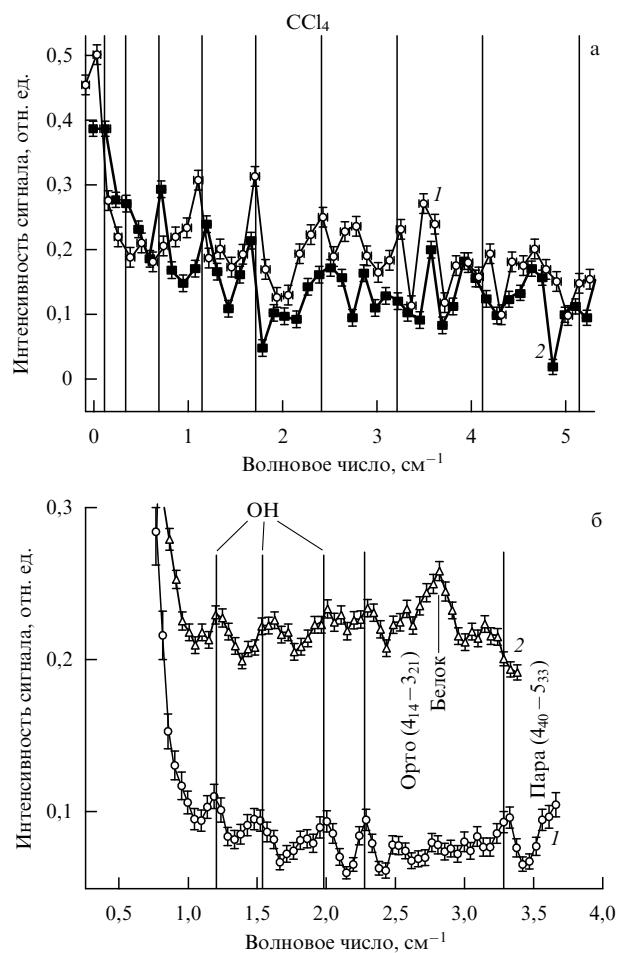


Рис. 2. (а) Фрагмент спектра четырехфотонного рассеяния в области $\omega_1 - \omega_2 > 0$ для жидкого CCl_4 (кривая 1), на который наложен фрагмент этого же спектра в области $\omega_1 - \omega_2 < 0$ (кривая 2). Вертикальными линиями показаны частоты вращательного спектра КР молекулы CCl_4 , рассчитанные *ab initio*. (б) Спектры четырехфотонного рассеяния в воде (кривая 1) и растворе белка (кривая 2). Вертикальными линиями показаны частоты резонансов молекулы OH и H_2O .

больше, чем в воде [10]. Этот фактор обеспечивает соответствующее визуальное уменьшение амплитуды резонансов в CCl_4 (см. рис. 1). Из спектров видно, что наибольший вклад в сигнал рассеяния в области вне диапазона $\pm 1 \text{ см}^{-1}$ наблюдается в CCl_4 , а наименьший — в H_2O . Увеличение вклада узких резонансов в спектр водного раствора H_2O_2 по сравнению со вкладом этих резонансов в спектр воды (H_2O) можно объяснить ослаблением межмолекулярного взаимодействия в перекиси водорода. Известно, что молекулы H_2O_2 образуют две водородные связи с H_2O , а молекулы воды — четыре [1, 2].

На рисунке 2а приведен фрагмент спектра сигнала четырехфотонного рассеяния в области $\omega_1 - \omega_2 > 0$ в жидком CCl_4 (кривая 1), на который наложен фрагмент этого же спектра в антистоксовой области $\omega_1 - \omega_2 < 0$ (кривая 2). Частоты вращательного спектра свободной молекулы $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ (концентрация таких молекул в CCl_4 составляет $\sim 32,54\%$ [19]), рассчитанные *ab initio*, показаны вертикальными линиями. Расчет проводился без учета изотопического замещения атомов Cl и C [19]. Из рисунка 2а видно, что спектральное положение резонан-

сов при положительных (кривая 1) и отрицательных (кривая 2) отстройках удовлетворительно (с точностью аппаратурной функции) совпадает с расчетным для вращательного спектра газа CCl_4 . Дополнительные линии в экспериментальном спектре, вероятно, обусловлены наличием резонансов молекул CCl_4 с другим изотопным составом. Аппроксимация спектра, изображенного на рис. 2а, функцией $0,267 \exp [(\omega_1 - \omega_2)/0,647] + 0,12$, имеющей ширину $\sim 1,3 \text{ см}^{-1}$ по уровню e^{-1} , позволяет оценить время ориентационной релаксации, обусловленной низкочастотными либрациями молекул, как $\sim 25 \text{ пс}$. Это значение совпадает с характерным временем ($10-50 \text{ пс}$) диэлектрической релаксации органических жидкостей [20].

На рисунке 2б приведены фрагменты спектров H_2O (кривая 1) и водного раствора α -химотрипсина (кривая 2) в концентрации 10 мг мл^{-1} . Резонансы воды отмечены вертикальными линиями. Линия α -химотрипсина ($2,8 \text{ см}^{-1}$) отмечена указателем. Резонансы воды $2,26 \text{ см}^{-1}$ и $3,21 \text{ см}^{-1}$ с точностью аппаратурной функции отнесены к вращательным переходам $4_{14}-3_{21}$ и $5_{33}-4_{40}$ основного колебательного состояния орто- и пара-спин-изомеров молекул воды соответственно [14]. Из спектра 2 (рис. 2б) видно, что в растворе белка отсутствует линия $3,21 \text{ см}^{-1}$ параизомера воды. Этот факт, по-видимому, связан с селективным демпфированием свободного вращения и связыванием молекул параизомера воды молекулами белка, как и в случае пропускания паров над шероховатой поверхностью [16].

Была проведена серия экспериментов, в которых в одинаковых условиях регистрировался спектр четырехфотонного рассеяния в тяжелой (D_2O) и легкой (H_2O) воде и их 50%-ной смеси в диапазоне $0-100 \text{ см}^{-1}$ ($0-3 \text{ ТГц}$). Целью экспериментов являлось сопоставление частот обнаруженных вращательных резонансов молекул D_2O и H_2O в жидкой фазе с табличными значениями [14, 21]. На рисунке 3а в качестве примера приведен спектр смеси H_2O и D_2O (1:1) в области $0-50 \text{ см}^{-1}$, слаженный по трем экспериментальным точкам для удобства сравнения с табличными данными. Указателями отмечены резонансы вращательных переходов, относящиеся к спектрам свободных вращений молекул D_2O , H_2O и HDO в газе по данным [14, 21, 22]. Штриховыми указателями отмечены наиболее интенсивные линии вращательных переходов орто-спин-изомера воды. На рисунке 3б приведен фрагмент спектра в области $32-40 \text{ см}^{-1}$, где видны четыре линии орто- и парамолекул H_2O [14]. Следует заметить, что соотношение амплитуд линий в этих спектрах может отличаться от их соотношения в спектре ИК-поглощения, поскольку в четырехфотонном рассеянии они пропорциональны ($1-3 \rho$), где ρ — степень деполяризации соответствующих КР-активных резонансов [10]. Отметим, что вращательные резонансы трех типов молекул (D_2O , H_2O и HDO) наблюдаются при четырехфотонном рассеянии в жидкости в спектрах 50%-ной смеси D_2O и H_2O без заметных смещений частоты.

Последнее обстоятельство требует пояснений. Вопрос о влиянии межмолекулярного взаимодействия на смещение частот резонансов КР- и ИК-поглощения при переходе от газа к жидкости интенсивно исследовался в середине XX в. (см., например, монографию [23]). Показано, что для разных типов взаимодействия это смещение составляет от $\sim 0,2 \%$ до $\sim 0,001\%$ от значе-

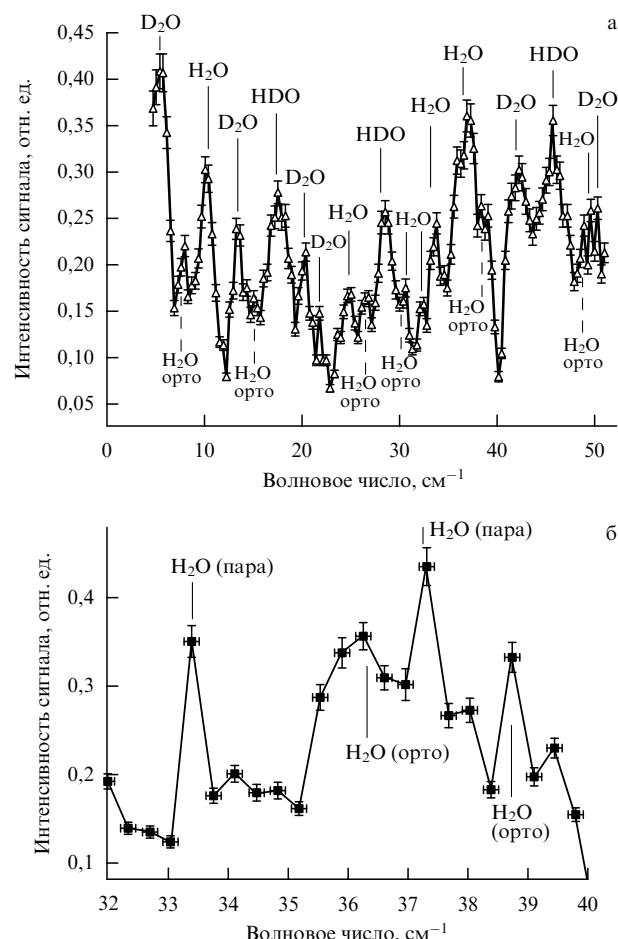


Рис. 3. (а) Спектр четырехфотонного рассеяния в смеси 50:50 тяжелой (D_2O) и легкой (H_2O) воды. (б) Фрагмент спектра рис. а в области дублета линий $36,6$ и $37,13 \text{ см}^{-1}$ переходов орто- и пара-спин-изомеров молекул воды.

ния частот соответствующих переходов. Очевидно, что для частот молекулярных колебаний, лежащих в диапазоне $1000-4000 \text{ см}^{-1}$, эта поправка является заметной величиной. Однако для наблюдаемых в наших экспериментах вращательных резонансов в диапазоне $< 100 \text{ см}^{-1}$ этот сдвиг должен составлять порядка $0,2 \text{ см}^{-1}$, т.е. являться сравнимым с шириной аппаратной функции спектрометра.

Была проведена серия экспериментов с целью обнаружения влияния молекул белка на резонансы орто- и пара-спин-изомеров молекулы в жидкой фазе. На рисунке 4 приведен спектр деионизованной воды "Milli-Q" в диапазоне $0-100 \text{ см}^{-1}$. В спектре хорошо видны наиболее сильные в указанном диапазоне резонансы $79,8 \text{ см}^{-1}$ (парамолекула) и $88,1 \text{ см}^{-1}$ (ортомолекула) [14, 24], отмеченные соответствующими указателями. Данные резонансы относятся к вращательным переходам основного колебательного состояния пара- и орто-спин-изомеров молекул воды ($4_{04}-3_{13}$) и ($4_{14}-3_{03}$) соответственно. Здесь в скобках указаны вращательные квантовые числа J , K_a , K_c начального и конечного уровней соответствующих переходов основного изотопа молекулы воды, взятые из базы данных HITRAN (high-resolution transmissions molecular absorption database) [14]. Отметим, что большинство остальных сильных линий спектра поглощения паров воды в диапазоне

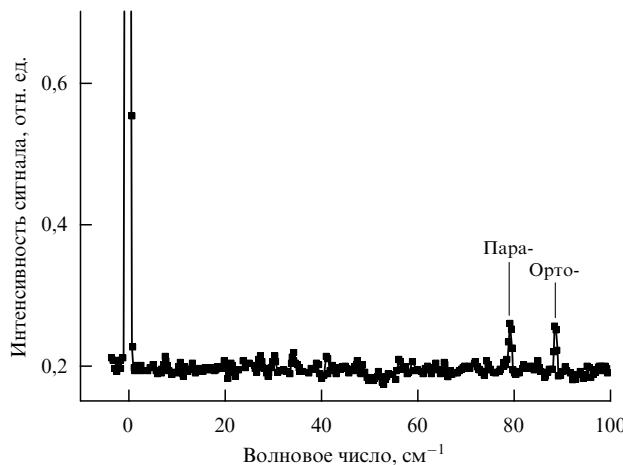


Рис. 4. Панорамный спектр четырехфотонного рассеяния в воде "Milli-Q" в диапазоне $0-100\text{ см}^{-1}$.

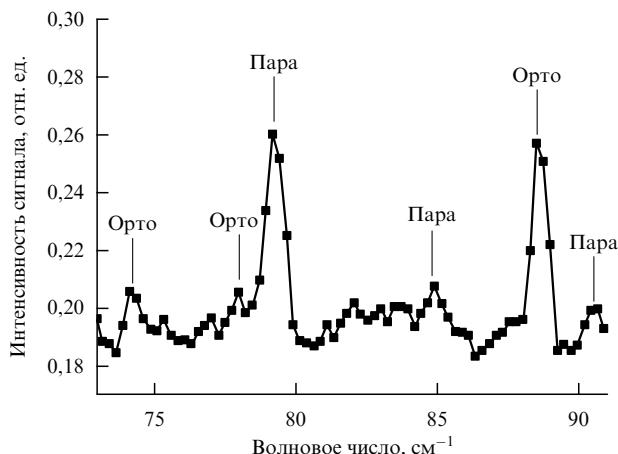


Рис. 5. Фрагмент спектра воды "Milli-Q" в диапазоне частотных отстроек от 73 до 91 см^{-1} . Резонансы орто- и парамолекул H_2O отмечены указателями.

$0-100\text{ см}^{-1}$ образованы наложением близких резонансов орто- и параизомеров воды [14] и поэтому менее удобны для поставленной выше задачи.

На рисунке 5 представлен фрагмент спектра воды в диапазоне частотных отстроек от 73 до 91 см^{-1} . На основе данных базы HITRAN [14] все наблюдаемые в спектре резонансы могут быть отнесены к вращательным переходам нижнего колебательного состояния $74,1\text{ см}^{-1}$ ($5_{14}-5_{05}$), $78,2\text{ см}^{-1}$ ($7_{25}-7_{16}$), $88,1\text{ см}^{-1}$ ($4_{14}-3_{03}$) ортомодификаций и $79,8\text{ см}^{-1}$ ($4_{04}-3_{13}$), $85,0\text{ см}^{-1}$ ($9_{46}-8_{53}$), $90,8\text{ см}^{-1}$ ($12_{75}-11_{84}$) парамодификаций основного изотопа молекулы H_2O . Резонансы орто- и парамолекул воды отмечены указателями.

На рисунке 6 приведены фрагменты спектров раствора белка α -химотрипсина (концентрация 17 мг мл^{-1}) в диапазоне $73-91\text{ см}^{-1}$ и воды "Milli-Q". Для удобства сравнения спектр воды растянут по оси ординат в восемь раз. Вращательные резонансы орто- и параизомеров молекулы воды указаны соответственно тонкими и жирными стрелками. Отнесение этих резонансов к частотам проводилось по данным работы [14]. На рисунке четко идентифицируются следующие вращательные переходы ортомодификации воды: $73,3\text{ см}^{-1}$ ($3_{30}-3_{21}$),

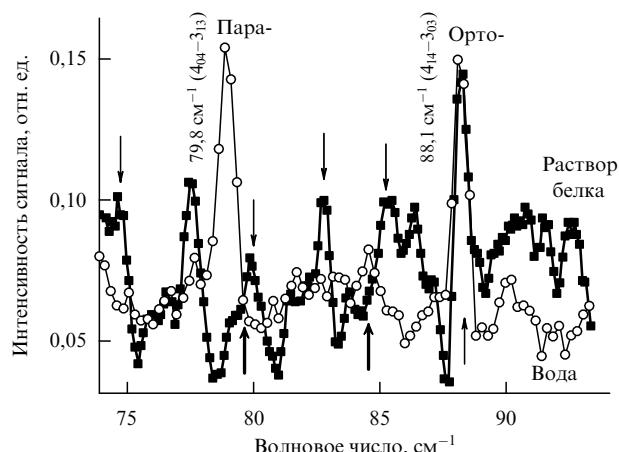


Рис. 6. Фрагменты спектров водного раствора α -химотрипсина (концентрация 17 мг мл^{-1}) в диапазоне $73-91\text{ см}^{-1}$ и воды "Milli-Q". Вращательные резонансы орто- и параизомеров молекулы указаны соответственно тонкими и жирными стрелками.

$74,1\text{ см}^{-1}$ ($5_{14}-5_{05}$), $77,3\text{ см}^{-1}$ ($9_{45}-9_{36}$), $81,0\text{ см}^{-1}$ ($9_{36}-9_{27}$), $82,15\text{ см}^{-1}$ ($4_{32}-4_{23}$), $83,5\text{ см}^{-1}$ ($10_{47}-9_{54}$), $85,6\text{ см}^{-1}$ ($7_{34}-7_{25}$), $86,4\text{ см}^{-1}$ ($4_{23}-4_{14}$), $88,1\text{ см}^{-1}$ ($4_{14}-3_{03}$). Заметим, что линия ортоизомера $88,1\text{ см}^{-1}$ ($4_{14}-3_{03}$) осталась доминирующей в спектре после растворения в воде α -химотрипсина, в то время как линия параизомера $79,8\text{ см}^{-1}$ ($4_{04}-3_{13}$) оказалась сильно подавленной, что указывает на селективность взаимодействия молекул белка с орто- и параизомерами H_2O .

4. Обсуждение

Проведенные эксперименты показывают, что в спектрах четырехфотонного рассеяния лазерного излучения в нескольких жидкостях (CCl_4 , H_2O , D_2O , H_2O_2) проявляются узкие резонансы, частоты которых с точностью до ширины аппаратной функции спектрометра совпадают с частотами вращательных переходов основного электронного и колебательного состояний соответствующих молекул. При этом в спектре жидкой воды отдельно идентифицируются линии, относящиеся как к ортомодификациям, так и к парамодификациям основного изотопа молекулы H_2O . Эти же линии с увеличением почти на порядок величины наблюдаются в спектрах водного раствора α -химотрипсина. Последнее обстоятельство свидетельствует об увеличении доли свободных молекул воды в растворах белка.

Увеличение вклада вращательного спектра в сигнал четырехфотонного рассеяния в растворе белка по сравнению с аналогичным вкладом в случае H_2O можно объяснить образованием слабой водородной связи между молекулами воды и белка. Наблюдающееся в эксперименте преимущественное подавление в белковом растворе вращательных линий параизомера молекулы воды свидетельствует о селективной гидратации биологических макромолекул параизомерами молекулы воды. Заметим, что ранее [25] наблюдалась селективная сорбция параизомеров молекул воды из газовой фазы при их пропускании над поверхностью образцов ДНК, лизоцимия и коллагена.

Можно предположить, что свободное вращение молекул в жидкостях возникает в тот момент, когда сила межмолекулярного взаимодействия (наибольшая в

воде из-за водородной связи) для некоторых молекул обращается в нуль в результате флуктуаций плотности при тепловом движении молекул. Эта сила быстро изменяется с межмолекулярным расстоянием, поскольку, например, для потенциала Леннарда-Джонса

$$U(r) = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}} \quad (2)$$

притягивающая сила убывает как $\sim r^{-7}$. В результате отдельные молекулы приобретают возможность свободного движения, становясь, по существу, молекулами газа.

Наличие вращательной структуры в спектрах четырехфотонного рассеяния позволяет спектрально разделить и оценить относительную долю вкладов быстрых и медленных молекулярных движений. Такая возможность отсутствует в КР и ядерном магнитном резонансе, где все виды ориентационного движения дают вклад в уширение регистрируемых резонансов [3, 4, 12, 13]. Полученные в наших экспериментах спектры указывают на наличие в исследованных жидкостях заметного количества свободных молекул, не участвующих в момент зондирования в образовании ассоциированных комплексов.

Отметим, что поскольку каждый из резонансов, вклад которого в четырехфотонный спектр пропорционален $(\text{Im } \chi^{(3)})^2$ (см. соотношение (1)), отражает какой-либо механизм диссиляции энергии в среде (гиперзвуковые волны, либрации, свободное вращение молекул), кривые на рис. 1–6 воспроизводят спектры поглощения исследованных сред в терагерцевом и субтерагерцевом диапазонах частот. Тот факт, что эти спектры не являются сплошными, дает возможность найти частоты, на которых различные жидкости, в частности вода, имеют больший или меньший уровень поглощения сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения. Это обстоятельство позволяет по-новому рассмотреть многочисленные факты селективного воздействия СВЧ-излучения на живые организмы [11]. При этом высокая добродельность резонансов с шириной линии не более порядка ширины аппаратной функции ($\sim 0,2 \text{ см}^{-1}$) указывает на возможность их насыщения при импульсном воздействии резонансного излучения. Спектральное разделение вкладов быстрых и медленных движений в ориентационную релаксацию молекул открывает дополнительные перспективы в изучении молекулярных взаимодействий в физике жидкости [26].

За рамками данного доклада осталось обсуждение результатов серии работ по измерению фрактальной размерности полимеров, молекулярных ассоциатов и биологических макромолекул в жидкости по низкочастотным спектрам четырехфотонного рассеяния. Это направление активно развивается [27, 28]. В наших экспериментах [29, 30] изучался спектральный отклик когерентного четырехфотонного рассеяния лазерного излучения в области крыла Рэлея, из которого вычисляется дисперсия плотности фононных состояний. Известно [27, 28], что дисперсия плотности фононных состояний является основным источником информации при изучении фрактальной размерности конденсированных сред. Развитый нами подход дает целый ряд преимуществ по сравнению с традиционными методами малоуглового рассеяния тепловых нейтронов и рентгеновского излучения, а также со спонтанным рассеянием

света в крыле Рэлея. К упомянутым преимуществам можно отнести следующее: относительная простота эксперимента; высокий уровень полезного сигнала по сравнению с уровнем сигнала в случае спонтанного рассеяния в крыле Рэлея; высокий уровень энергетического (спектрального) разрешения, особенно по сравнению с уровнем разрешения в нейтронографии; возможность выделения в регистрируемом сигнале составляющих, относящихся к медленным переориентациям крупных молекулярных фрагментов, вследствие когерентного характера рассеяния. Подчеркнем, что последний фактор отсутствует в традиционных подходах к измерению фрактальной размерности.

Особый интерес вызывает успешная регистрация низкочастотных спектров растворов белков в воде, т.е. в естественной для биологических молекул среде. Отметим, что растворение белка α -химотрипсин сопровождается проявлением избирательного свойства образовывать комплексы только с паразимером молекулы воды. Регистрация способности спин-селективной адсорбции белков в водном растворе дает возможность развивать принципиально новые подходы к исследованию свойств мембранных белка аквапорин, ответственного за пропускание последовательной цепочки единичных молекул воды в клетку, открытие которого отмечено Нобелевской премией [31].

Прикладное значение обнаруженных низкочастотных резонансов в воде очевидно. Несомненно, наиболее интересным здесь является изучение резонансного воздействия СВЧ-излучений и средств мобильной связи с частотой $\sim 1,8 \text{ ГГц}$ на биологические объекты. Это следует из того, что молекулы воды и гидроксила имеют вращательные резонансы на частотах $0,072 \text{ см}^{-1}$ ($2,16 \text{ ГГц}$) и $0,057 \text{ см}^{-1}$ ($1,72 \text{ ГГц}$), которые близки к частотам СВЧ-устройств и излучения космических мазеров на этих молекулах [32].

5. Выводы

Таким образом, впервые с помощью спектроскопии когерентного четырехфотонного рассеяния лазерного излучения в нескольких жидкостях (CCl_4 , H_2O , D_2O , H_2O_2) в субмиллиметровом диапазоне длин волн (0 – 100 см^{-1}) обнаружены узкие резонансы, частоты которых с точностью до ширины аппаратной функции спектрометра совпадают с частотами вращательных переходов основного электронного и колебательного состояний соответствующих молекул. При этом в спектре воды отчетливо регистрируются резонансы, относящиеся к линиям орто- и паразимеров основного изотопа молекулы H_2O в газовой фазе.

Резонансный вклад когерентных либраций в сигнал четырехфотонного рассеяния существенно возрастает при переходе от воды к раствору белка. Механизм этого явления до конца не ясен, однако можно предположить, что наличие молекул белка в растворе приводит к нарушению исходной топологии сетки водородных связей в воде, увеличивая концентрацию слабо связанных молекул.

Обнаружено, что молекула белка в растворе селективно взаимодействует с параметрической молекулой H_2O . Данное явление дает возможность интерпретировать избирательность воздействия микроволнового излучения на биологические объекты [11] и в перспективе разработать новый класс лазерных биотехнологий.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ 05-02-16020, 05-02-08311, Программы РАН "Оптическая спектроскопия и стандарты частоты" и гранта поддержки научных школ РФ № 1553.2003.

Список литературы

1. Eisenberg D, Kauzmann W *The Structure and Properties of Water* (New York: Oxford Univ. Press, 1969)
2. Walley E, in *The Hydrogen Bond: Recent Developments in Theory and Experiments* (Eds P Schuster, G Zundel, C Sandorfy) (Amsterdam: North-Holland, 1976) Ch. 29
3. Okhulkov A V, Demianets Yu N, Gorbaty Yu E *J. Chem. Phys.* **100** 1578 (1994)
4. De Santis A et al. *Chem. Phys. Lett.* **133** 381 (1987)
5. Brown K G et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **69** 1467 (1972)
6. Genzel L et al. *Biopolymers* **15** 219 (1976)
7. Bunkin A F et al. *Phys. Rev. B* **52** 9360 (1995)
8. Bunkin A F et al. *J. Raman Spectrosc.* **36** 145 (2005)
9. Shen Y R *The Principles of Nonlinear Optics* (New York: J. Wiley, 1984) [Шен И Р *Принципы нелинейной оптики* (М.: Наука, 1989)]
10. Ахманов С А, Коротеев Н И *Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света: активная спектроскопия рассеяния света* (М.: Наука, 1981)
11. Бецкий О В, Девятков Н Д, Кислов В В *Биомедицинская радиолокация* (4) 13 (1998)
12. Bartoli F J, Litovitz T A *J. Chem. Phys.* **56** 413 (1972)
13. O'Reilly D E, Peterson E M, Scheie C E *J. Chem. Phys.* **60** 1603 (1974)
14. Rothman L S et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **96** 139 (2005); <http://www.elsevier.com/locate/jqsrt>
15. Oka T, in *Advances in Atomic and Molecular Physics* Vol. 9 (Ed. D R Bates) (New York: Academic Press, 1973) p. 127
16. Tikhonov V I, Volkov A A *Science* **296** 2363 (2002)
17. Bunkin A F, Nurmatov A A *Laser Phys.* **13** 328 (2003)
18. Weber A (Ed.) *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids* (Berlin: Springer-Verlag, 1979)
19. Tse W S, Lin S J *Chinese J. Phys.* **25** 581 (1987)
20. Вукс М Ф *Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред* (Л.: Изд-во ЛГУ, 1984)
21. Molecular Spectroscopy, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, <http://spec.jpl.nasa.gov>
22. Быков А Д, Синица Л Н, Стариков В И *Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекул водяного пара* (Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999)
23. Волькенштейн М В, Ельяшевич М А, Степанов Б И *Колебания молекул Т. 2* (М.: ГИТТЛ, 1949)
24. Avila G et al. *J. Mol. Spectrosc.* **220** 259 (2003)
25. Potekhin S A, Khusainova R S *Biophys. Chem.* **118** 84 (2005)
26. Gaiduk V I, Gaiduk V V, McConnell J *Physica A* **222** 46 (1995)
27. Pietronero L, Tosatti E (Eds) *Fractals in Physics: Proc. of the Sixth Trieste Intern. Symp., Trieste, Italy, July 9–12, 1985* (Amsterdam: North-Holland, 1986)
28. Alexander S *Phys. Rev. B* **40** 7953 (1989)
29. Bunkin A F et al. *Laser Phys.* **15** 707 (2005)
30. Bunkin A F et al. *J. Raman Spectrosc.* **37** 693 (2006)
31. Murata K et al. *Nature* **407** 599 (2000)
32. Стрельницкий В С УФН **113** 463 (1974)

PACS numbers: 28.70.+y, 62.50.+p, 97.80.Jp

Исследования высокоинтенсивных процессов и экстремальных состояний веществ с помощью ядерных взрывов; некоторые применения результатов

В.А. Симоненко

1. Введение

Ядерные взрывы характеризуются не только большим количеством выделяемой энергии, но и ее высокой на-

чальной плотностью, наличием мощных импульсных потоков нейтронов, гамма-квантов, рентгеновского и электромагнитного излучения. Они сопровождаются интенсивными радиационными, гидрогазодинамическими, электромагнитными, сейсмическими процессами. Такие свойства явления давали возможность изучать процессы, ранее недоступные для физических исследований. Уже при подготовке и проведении первых воздушных взрывов было обращено внимание на важную закономерность развития сильного взрыва в газах — автомодельность возникающего ударно-волнового течения (Л.И. Седов [1], К.П. Станюкович [2], Дж. Тейлор [3]). В дальнейшем это свойство сильных взрывов стали наблюдать и использовать в лабораторных экспериментах, например при диагностике энергии мощных лазерных импульсов [4] и при интерпретации ряда взрывных астрофизических явлений.

При достаточно мощных сосредоточенных взрывах в предположении степенной зависимости коэффициента теплопроводности от температуры автомодельной является и более ранняя, тепловая стадия переноса энергии (Я.Б. Зельдович и А.С. Компанеец [5, 6]). Такие процессы осуществляются, когда уже установлено тепловое равновесие излучения и вещества, но газодинамический перенос энергии еще пренебрежимо мал. Закономерности этой стадии также несут информацию о нелинейных теплопроводных свойствах сред. Тепловому этапу предшествует этап неравновесного распространения излучения (для взрывов в воздухе рассмотрен А.С. Компанейцем и Е.Я. Ланцбургом [7]). Развитие взрыва в воздухе сопровождается также рядом газодинамических, тепловых и световых процессов (см. обзор в монографии Я.Б. Зельдовича и Ю.П. Райзера [6]). Значительная часть этих процессов использовалась для обоснования и применения методов определения энергии ядерных взрывов в атмосфере.

С 1964 г. ядерные взрывы в нашей стране проводились под землей. Переход к подземным взрывам не только поставил новые задачи, но и открыл более благоприятные возможности для физических исследований. При взрывах в конденсированных средах можно также выделить стадии, аналогичные воздушным. Однако они существенно отличаются не только характерными масштабами, но и определяющими закономерностями.

За время воздушных испытаний в нашей стране был проведен лишь один успешный натурный эксперимент, направленный на использование высокоинтенсивных процессов для исследований — физический опыт 1957 г. [8]. Такие исследования при подземных взрывах в нашем институте были начаты в первых натурных опытах и продолжались вплоть до последнего испытания в 1989 г. Автору посчастливилось участвовать в постановке, проведении и интерпретации большинства из них.

Эти исследования стимулировали развитие теоретических моделей протекания высокоинтенсивных импульсных процессов и моделей описания экстремальных состояний веществ, создание математических комплексов и программ для описания высокоинтенсивных быстропротекающих процессов. Они сопровождались проведением ряда специализированных натурных экспериментов, с помощью которых проверялись теоретические модели, их математическая реализация, накапливались экспериментальные данные. Фактически, была разработана научная технология, включающая в себя

теоретические работы, экспериментальное обеспечение и сопровождение, математическое моделирование. В дальнейшем она успешно развивалась, адаптировалась и применялась для описания новых классов явлений, таких как взаимодействие мощных лазерных импульсов с веществом, акустический коллапс микропузырьков, высокointенсивные магнитогидродинамические процессы, взрывные астрофизические явления.

В докладе дано сжатое описание исследований высокointенсивных процессов и свойств самих сред, осуществленных с использованием взрывов, а также кратко отмечаются достижения в развитии соответствующих теоретических моделей. Приводятся два примера приложения созданной таким образом научной технологии к другим направлениям исследований. В первом примере представлены некоторые результаты изучения взрывного воздействия на опасные малые космические тела (астEROиды или кометы) с целью предотвращения их столкновения с Землей путем корректирования их орбиты или диспергирования. Во втором показан механизм распространения волны термоядерного горения на поверхности аккрецирующей нейтронной звезды, который объясняет модуляцию переднего фронта рентгеновских вспышек первого типа в двойных системах малой массы.

2. Общие характеристики взрывов и методология исследований

Важнейшим свойством ядерных взрывов является высокая локализация (при характерных размерах от нескольких десятков сантиметров до нескольких метров) и быстрое (от нескольких наносекунд до нескольких долей микросекунды) выделение большого количества энергии. Так, масса выделяющих энергию областей может составлять от нескольких килограммов до сотен килограммов. Характерные величины энергии, выделяемой в ядерных реакциях, достигают значений ~ 1 МэВ на один нуклон и более. Усредненная по массе энерговыделяющих областей плотность энергии будет ниже. Тем не менее при передаче энергии продуктов реакции окружающим атомам температура вещества может достигать значений 10 кэВ и более. Полная энергия взрыва E_0 может лежать в довольно широком диапазоне — от нескольких долей килотонны до нескольких мегатонн тротилового эквивалента ($1\text{ кт} = 4,18 \times 10^{12}$ Дж). Вследствие высоких значений начальных температур перенос выделившейся энергии в окружающей среде сначала осуществляется излучением. На начальных стадиях взрыва параллельно протекают также неравновесные процессы переноса нейtronов и гамма-квантов. Они могут не только препятствовать, но и способствовать проведению высоконформативных экспериментов. Подчеркнем, что, несмотря на высокую плотность выделения энергии, размеры энерговыделяющих областей, взрывного устройства и систем обеспечения его работы конечны и часто сопоставимы с линейными масштабами исследуемых или используемых процессов. Поэтому часто их приходится учитывать при описании явления.

Подземные взрывы проводились в горизонтальных выработках (штолнях) и в вертикальных скважинах (см., например, [9]). Глубина заложения зарядов составляла от нескольких сотен метров до нескольких километров. Была разработана технология, обеспечивающая

радиационную и сейсмическую безопасность проведения опытов. Для каждого опыта разрабатывалась программа измерений. В области заложения заряда создавались условия, оптимальные для намечаемых исследований. Наиболее удобно это было организовывать в штолневых экспериментах, хотя стоимость их была больше, чем скважинных. При подготовке опыта в горном массиве сооружались специальные выработки, приборные ниши, размещались детекторы, прокладывались измерительные каналы и линии связи. При проведении экспериментов в скважинах возможности постановки измерений были более ограниченными. Все оборудование приходилось размещать в ограниченном объеме боевых и иногда узких измерительных скважин. Экспериментальные установки собирались на поверхности и спускались к месту заложения вместе со взрываемым устройством.

Методология исследований подземных взрывов включала в себя следующие основные составляющие. Разрабатывались или использовались уже созданные физические модели определяющих процессов. Часто крупные проблемы разделялись на этапы. На основе таких моделей определялись системы уравнений, описывающие отдельные процессы и явление в целом, формулировались возможные начальные и граничные условия. Такие типовые данные являлись исходными для разработки алгоритмов численного решения и создания соответствующих математических программных комплексов, ориентированных на вычисления с помощью достаточно мощных вычислительных средств. Шло накопление теоретических и экспериментальных данных, а также программных средств, предназначенных для обработки, систематизации и использования этих данных. Параллельно велись работы по совершенствованию физико-математических моделей и программ, непосредственные работы по описанию определяющих процессов в конкретных испытаниях.

Одновременно готовились и проводились опорные натурные эксперименты, которые предназначались для проверки используемых моделей, получения необходимых дополнительных данных, а в конечном итоге для обоснования и развития разрабатываемой технологии. В таких опытах обычно создавались условия наиболее благоприятные для осуществления конкретных экспериментальных программ. Во время подготовки опорного эксперимента часто проводились дополнительные экспериментальные исследования как в лабораторных опытах, так и попутно при других натурных взрывах. Все опыты сопровождались достаточно полным расчетно-теоретическим обеспечением. Часто сами опорные эксперименты служили подготовительными для опытов следующего поколения.

3. Радиационная стадия взрыва

Как отмечалось в разделе 2, высокие скорость и плотность выделения энергии при ядерных взрывах приводят к тому, что на раннем этапе развития явления даже в плотных конденсированных средах ее перенос осуществляется жестким (рентгеновским) электромагнитным излучением. Последовательно проявляются различные фазы этого процесса. Вначале существенным является спектральный перенос. Затем устанавливается равновесие изучения с веществом, и перенос энергии происходит в режиме лучистой теплопроводности. При этом

Таблица.

Параметр Среда	Плотность высокой фазы ρ_0 , г см^{-3}	Начальная плотность ρ_{00} , г см^{-3}	Скорость звука c_0 , км с^{-1}	Динамический радиус r_d , $\text{м кт}^{-1/3}$	Радиус смены режимов $r_{T \rightarrow G}$, м при $E_0 = 1 \text{ кт}$
Воздух		$1,3 \times 10^{-3}$	0,365	289	4,7
Вода	1	1	1,5	12,3	0,34
Каменная соль	2,16	2,16	3,9	5,03	
Кварцит	4,21	2,65	9,15	2,28	$\sim 0,19$
Гранит	3,64	2,56	6,33	3,06	$\sim 0,17$
Доломит	2,84	2,84	5,25	3,63	$\sim 0,18$
Алюминий	2,7	2,7	5,20	3,85	$\sim 0,14$
Железо	7,85	7,85	3,80	3,33	$\sim 0,11$

имеется малая область, примыкающая к фронту тепловой волны, в которой спектральность сохраняется, но она не влияет на динамику процесса. В прилегающих к центру областях в течение некоторого интервала времени энергия излучения может преобладать над энергией вещества.

При достаточно больших значениях энергии взрыва фаза нелинейной лучистой теплопроводности может быть наиболее длительной из перечисленных. Остановимся на ней несколько подробнее. При рассмотрении столь мощных взрывов можно считать, что энергия выделяется мгновенно в точке. Если дополнительно предположить, что коэффициент теплопроводности зависит от температуры степенным образом, то при оценках можно использовать автомодельное решение [5].

Первоначально (для астрофизических целей) коэффициенты нелинейной теплопроводности находились теоретически с использованием предложенной Росселандом процедуры усреднения пробега излучения (см., например, [6]). Для типичных астрофизических сред определяющими являются процессы комптоновского рассеяния и тормозного излучения. При анализе протекания ядерных взрывных процессов в плотных средах была понята необходимость учета связанных переходов. Важную роль в этом сыграл натурный эксперимент 1957 г. [8]. Эти результаты стимулировали создание достаточно точных расчетно-теоретических моделей для вычисления Росселандовых пробегов на основе квантово-статистических представлений [10]. Ко времени проведения подземных взрывов было наложено регулярное получение таких данных. Необходимость дальнейшего уточнения теоретических моделей была экспериментально показана в специализированном опыте 1983 года [8]. В общем случае Росселандов пробег немонотонно зависит от температуры, но для оценок можно воспользоваться представлением этой зависимости в виде степенной функции.

Имея в виду эти замечания, вернемся к рассмотрению тепловой волны. Интенсивность ее по мере движения ослабевает, скорость фронта падает. На некоторых расстояниях звуковые возмущения, обусловленные наличием градиента температуры и неоднородностей в центральных областях, начинают догонять фронт. Это приводит к формированию фронта ударной волны. Происходит смена теплового режима переноса энергии газодинамическим. Основываясь на автомодельном решении тепловой задачи и используя в качестве критерия смены режимов равенство скорости тепловой волны и скорости звука, получаем следующее выражение для характерного линейного масштаба для смены режимов

$$r_{T \rightarrow G}:$$

$$r_{T \rightarrow G} = b(n, \gamma) \left(\frac{\chi_0^2 E_0^{2n-1}}{B^{2(n+1)} \rho_0^{2n+2m+1}} \right)^{1/(6n-1)}.$$

Здесь принято, что вещество подчиняется уравнению состояния идеального газа $P = B\rho T$, Росселандов пробег излучения имеет вид $l = l_0 T^{n-3}/\rho^m$, константа в коэффициенте нелинейной теплопроводности $\chi_0 = 4l_0 ca/3$, c — скорость света, a — константа в выражении для плотности энергии теплового излучения $\varepsilon_{\text{thr}} = aT^4$. Безразмерный коэффициент $b(n, \gamma)$ зависит от безразмерных параметров n и γ . Для типичных горных пород характерный масштаб составляет $r_{T \rightarrow G} [\text{см}] \sim 20(E[\text{кт}])^{0.315}$. Как будет показано далее, он оказывается сопоставимым с характерным размером области газодинамического движения при взрыве (табл.). Поэтому с газодинамической точки зрения мощные взрывы в плотных средах нельзя считать точечными.

Напомним, что реальные зависимости пробегов излучения от температуры и плотности значительно сложнее. В центральных областях плотность энергии излучения может быть выше плотности энергии вещества, поэтому для более строгого описания этих процессов следует обращаться к численному моделированию. На рисунке 1 показаны результаты модельного расчета развития тепловой стадии и перехода к газодинамической для мгновенного, близкого к точечному взрыва с энергией $E_0 = 100 \text{ кт}$ в типичной кварц-содержащей породе с начальной плотностью $\rho_0 = 2,65 \text{ г см}^{-3}$. На рисунке 1а показана эволюция профиля температуры. Заметим, что при температурах $T \sim 3-2,5 \text{ кэВ}$ происходит изменение формы профилей тепловой волны: первоначально более пологие профили сменяются более крутыми (ступенчатыми). Это объясняется изменением эффективного коэффициента теплопроводности при переходе от состояний с преобладанием энергии излучения к состояниям с преобладанием энергии вещества. При температурах $T \sim 1,5 \text{ кэВ}$ начинает формироваться ударная волна, что хорошо видно из рис. 1б, на котором представлены профили плотности в различные моменты времени. Можно считать, что формирование ударной волны завершается к моменту прихода фронта на радиус $\sim 65 \text{ см}$. Это значение меньше оценок, полученных по приведенной выше формуле и представленных в таблице, что объясняется отмеченным ранее изменением закона движения волны на раннем этапе.

Во многих случаях конечные размеры взрывных систем r_{NE} и размеры неоднородностей r_{Ng} , которые привносятся в среду при подготовке опыта, сопо-

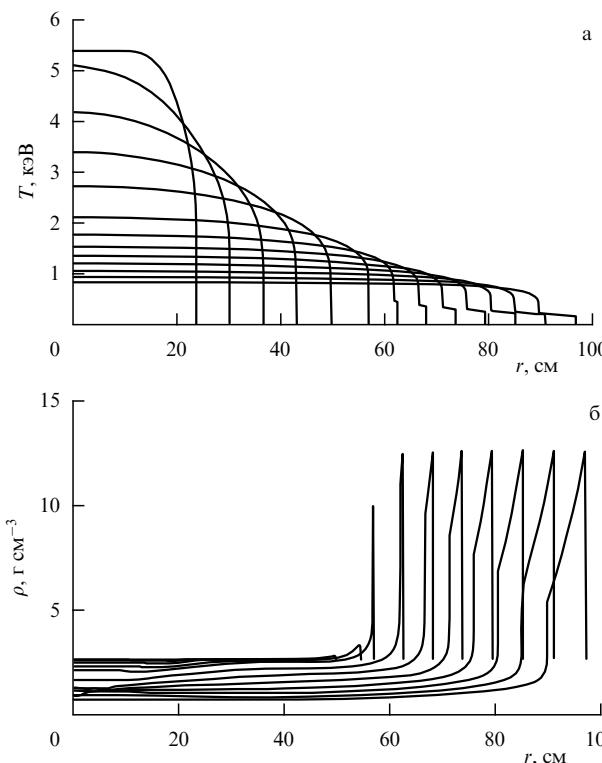


Рис. 1. Эволюция профиля температуры (а) и плотности (б) для модельного взрыва с $E_0 = 100$ кт в кварцодержащей среде с $\rho_0 = 2,65 \text{ г} \text{см}^{-3}$.

ставимы с $r_{\text{T-G}}$ или даже превосходят $r_{\text{T-G}}$. Это еще больше усиливает потребность проведения численных расчетов. Для исследовательских целей (например при изучении ударной сжимаемости или непрозрачности) иногда было удобно организовать "плоскую" или "цилиндрическую" симметрии. В таких экспериментах физические установки имели конфигурации, значительно отличающиеся от возможных упрощенных одномерных схем, что осложняло описание реальных процессов. Для проверки правильности таких процессов привлекались дополнительные теоретические модели и экспериментальные данные.

Основными результатами исследований ранней стадии сильных взрывов являлись: выбор оптимальных условий для обеспечения прогнозируемого развития процессов на газодинамической стадии явления, выбор наилучшей постановки опытов для измерений нелинейных теплопроводных свойств веществ и ударной сжимаемости при сверхвысоких давлениях в области, примыкающей к тепловой волне, разработка методик и проведение непосредственных измерений этих характеристик.

4. Газодинамическая стадия взрыва

Смена режима переноса энергии проявляется прежде всего в том, что впереди фронта тепловой волны начинает формироваться ударная волна. В дальнейшем ее интенсивность поддерживается путем передачи энергии от нагретого вещества при его расширении более холодному веществу области адиабатического движения. Более того, начиная с этого момента само прогретое вещество, расширяясь, разгружается адиабатически. В плотных средах давление на фронте ударной волны

может достигать значений, составляющих несколько сотен терапаскалей (несколько миллиардов атмосфер). Интенсивность волны по мере ее продвижения и охвата новых слоев ослабевает. На достаточно больших расстояниях от центра взрыва скорость D фронта волны начинает приближаться к некоторой эффективной скорости звука в среде c_0 , которую можно рассматривать как предельную скорость объемных волн. На меньших расстояниях конденсированные среды ведут себя как сжимаемые. Поэтому такую стадию явления часто называют газодинамической, а взрывы, при которых плотные среды сжимаются, — сильными.

Для взрыва с энергией E_0 в среде, имеющей начальную плотность ρ_0 и эффективную скорость звука c_0 , линейным масштабом области газодинамического движения служит величина $r_d = (E_0 / \rho_0 c_0^2)^{1/3}$, которую часто называют динамическим радиусом взрыва. В качестве характерного масштаба времени можно взять $\tau_d = r_d / c_0$. Характерный временной масштаб для тепловой стадии существенно меньше, чем τ_d . Поэтому в тех случаях, когда в области создаваемых неоднородностей вещество обладает повышенными теплопроводными свойствами (например имеются мало заполненные объемы), можно считать, что энергия взрыва выделяется мгновенно в некоторой области эффективного энерговыделения с масштабом r_E , который совпадает с наибольшим из масштабов $r_{\text{T-G}}$ и r_{Ng} . Иногда это упрощает проведение расчетов газодинамической стадии. В более сложных случаях для аккуратного описания газодинамических процессов уже на ранней стадии развития явления необходимо учитывать влияние основных неоднородностей, создаваемых при проведении опытов.

Для образования в окружающей среде значительной по размерам области газодинамического движения необходимо, чтобы характерный масштаб r_E был значительно меньше r_d . Приведенные соображения справедливы как для газовых, так и для конденсированных сред. Однако, несмотря на формальную одинаковость определения динамических радиусов r_d для газов и плотных сред, между ними имеется принципиальное различие, которое существенно влияет на характер протекания процессов. Для конденсированных сред уравнения состояния (зависимости давления P и внутренней энергии ε от плотности и температуры) при не очень высоких температурах, характерных для адиабатической стадии взрыва, можно представить в виде суммы холодных (индекс c) составляющих, обусловленных упругим взаимодействием атомов, и тепловых составляющих:

$$P = P_c(\rho) + P_T(\rho, T), \quad \varepsilon = \varepsilon_c(\rho) + \varepsilon_T(\rho, T).$$

В уравнениях состояния газовых сред холодные составляющие отсутствуют и величина c_0 определяется только тепловым движением, а произведение $\rho_0 c_0^2$ с точностью до константы порядка единицы совпадает с начальным тепловым давлением. При этом отклонение от автомодельности происходит за счет влияния начального давления газа перед фронтом волны. В конденсированных средах величина c_0 определяется квантово-механическим взаимодействием, плотность вещества существенно больше, чем в газах, а произведение $\rho_0 c_0^2$ значительно превосходит начальное статическое давление в среде. Динамический радиус взрыва в плотных средах в несколько десятков и даже в несколько сотен

раз может быть меньше, чем в газовых (см. табл.). При этом начальное давление перед фронтом волны можно еще не учитывать, а отклонение автомодельного решения будет определяться наличием "неидеальных" слагаемых в уравнении состояния. Для взрывов в плотных средах вопрос о малости масштаба r_E по сравнению с r_d становится более острым. При некоторых значениях энергии взрывов это условие не может быть соблюдено. Поэтому при подготовке опытов, предусматривающих исследование газодинамических процессов, предпринимались специальные меры по уменьшению r_E .

Для ряда горных пород (кварцит и содержащие кварц породы) характерно яркое проявление полиморфных фазовых превращений при ударном нагружении с весьма сложной кинетикой протекания. Экспериментальные исследования этих эффектов, включая натурные эксперименты, растянулись на многие годы. Удовлетворительные модели создаются только в последние годы. В ранних работах приходилось ограничиваться эффективным описанием течения только в области высокоплотных фаз, для которых характерны большие значения параметров ρ_0 и c_0 , что дополнительно сокращало область интерпретируемых исследований.

В таблице для некоторых типичных горных пород, воздуха, воды приведены исходные величины и оцененные значения масштабов r_d и $r_{T \rightarrow G}$. Там же для сравнения показаны аналогичные величины для алюминия и железа, хотя их использование в качестве вмещающих сред представляется экономически не оправданным.

Рассмотрим абстрактную задачу о мгновенном адиабатическом точечном взрыве в плотных средах. В решении этой задачи в некоторой окрестности центра взрыва будет существовать область, в которой ударно-волновое течение с хорошей точностью можно считать автомодельным (сжатия на фронте волны при этом близки к предельным). Для типичных сред размер этой области составляет $\sim 0,1r_d$. Изменим условия этой задачи и предположим, что точечный взрыв происходит в среде, в которой при больших плотностях энергии ее перенос осуществляется согласно механизму нелинейной теплопроводности. При этом переход к газодинамическому механизму переноса происходит (см. табл.) при $r_{T \rightarrow G} \sim \sim (0,06 - 0,09)r_d$. Для некоторых искусственно создаваемых сред отношение $r_{T \rightarrow G}/r_d$ может быть несколько меньше, однако и в этом случае остается еще достаточно большим. Таким образом, четко выделяются два этапа — тепловой и газодинамический. При этом временной масштаб теплового этапа весьма мал. Поэтому в некотором приближении при описании газодинамических течений при сильных взрывах можно считать, что энергия выделяется мгновенно в области, размер которой равен радиусу смены механизмов переноса. Фактически мы приходим к задаче о сильном мгновенном неточечном взрыве.

Поэтому, создавая детальные теоретические модели отдельных процессов, при описании явления взрыва в целом необходимо использовать достаточно мощные программные комплексы, иметь достаточно точное описание термодинамических и теплопроводных свойств материалов и сред, накапливать весьма обширные базы экспериментальных и теоретических данных.

При экспериментальных исследованиях ударно-волновых течений, создаваемых взрывом, ценность составляли измерения не только интегральных параметров

фронта, но и локальных, характеризующих его интенсивность. Они служили для верификации физических моделей и математических программ. Сама же ударная волна непосредственно использовалась для изучения ударной сжимаемости различных материалов, в том числе образцов горных пород, взятых с места взрыва (см. раздел 5).

Два других важных направления детальных расчетно-теоретических и экспериментальных исследований при взрывах были связаны с изучением двух классов двумерных газодинамических течений в плотных средах. К первому направлению относились исследования эволюции формы фронта ударной волны, первоначально искаженной неоднородностями в центральных областях, прилегающих к области выделения энергии. В частности, оказалось, что для типичных горных пород двух-, трехкратная вытянутость формы фронта ударной волны в районе $r_{T \rightarrow G}$ уменьшается с расстоянием и меняет фазу. Волна обретает сплюснутую форму. Однако искажения формы фронта, ослабевая по мере удаления волны, не исчезают даже на дальней границе области газодинамического движения. Второе направление составили исследования искажений формы фронта ударной волны заполненными каналами, которые присутствовали в экспериментах по технологическим причинам либо вводились для оптимизации постановки определенных исследований. В некоторых случаях необходимо было обеспечить отставание ударной волны в канале, в других, наоборот, — опережение (например в методе гамма-репера). В ряде экспериментов проводились прецизионные измерения формы фронта волны, которые сопоставлялись с результатами детальных расчетов. Такие исследования, помимо решения конкретных задач, сыграли важную роль в развитии и совершенствовании алгоритмов и программ, используемых для описания двумерных газодинамических течений.

5. Исследования свойств веществ

При переходе к подземным взрывам естественным было стремление использовать уникальные параметры сопровождающих их высокointенсивных процессов для исследований свойств веществ в экстремальных состояниях, недоступных для лабораторных исследований. Первым напрашивавшимся шагом было обращение к ударной волне, распространяющейся в окружающей среде. К этому времени уже имелся опыт изучения ударной сжимаемости с помощью ударных волн, которые создавались с использованием конденсированных взрывчатых веществ [11]. Было естественным расширить область применимости уже созданных методов до высоких давлений, трудно достижимых либо совсем недостижимых в лабораторных экспериментах.

Потребность в таких данных существовала при построении широкодиапазонных уравнений состояния, необходимых, в частности, для описания взрывов в плотных средах. В начале 1960-х годов при построении таких уравнений состояния в области относительно низких давлений использовались данные лабораторных экспериментов [11], а в области высоких давлений — данные квантово-статистической модели Томаса — Ферми [12]. В дальнейшем отечественные исследователи при описании электронной составляющей стали применять уточненные квантово-статистические данные с регулярными квантовыми поправками, полученные в работах Н.Н. Калиткина [13]. При учете вклада ионов

обычно использовалось соотношение, предложенное В.П. Копышевым, полученное в приближении однокомпонентной плазмы [14]. Между экспериментальными и теоретическими данными оставалась довольно обширная область, в которой данные отсутствовали. Ударная волна достаточно мощного подземного взрыва вполне подходила для устранения этого пробела.

Наиболее удобным для таких исследований являлся метод отражений, в котором ударная волна последовательно проходила через слой эталонного и исследуемого вещества. Положение осложнялось тем, что надежных эталонов при высоких давлениях не было, и часто приходилось ограничиваться измерениями относительной сжимаемости. Для подземных исследований были разработаны новые экспериментальные сборки и схемы регистрации, создана новая регистрирующая аппаратура. Подчеркнем, что фоновые условия при таких измерениях были благоприятными, поэтому, как и во многих отечественных ударно-волновых экспериментах, значительная часть измерений осуществлялась с помощью электроконтактных датчиков. Первый и сразу же полномасштабный опыт в такой постановке был осуществлен в нашем институте уже в 1966 г. [8]. Возможность работы с крупными образцами позволяла также с хорошей точностью проводить измерения динамической сжимаемости пористых материалов и смесевых составов [15].

Постановка ударно-волновых исследований с использованием волны в среде возможна при достаточно больших размерах области газодинамического движения, т.е. при взрывах большой мощности. Такие опыты были дорогими и относительно редкими. Традиционно большую часть их проводил ВНИИ экспериментальной физики, а упомянутыми ударно-волновыми исследованиями в этих опытах сначала руководил Л.В. Альтшулер, а затем — Р.Ф. Трунин [16].

Помимо непосредственного повышения давлений ударно-волновых исследований, ценной оказалась возможность проведения измерений на больших базах. Это было удачно использовано в серии натурных экспериментов для изучения кинетики полиморфных фазовых превращений в кварце [17]. Было показано, что переход α -кварца в высокоплотную фазу в натурных экспериментах приводит к раздвоению ударной волны, в то время как на малых образцах в лабораторных опытах раздвоение не успевает проявиться. Прецизионные измерения скорости ударной волны в нескольких натурных экспериментах в кварце позволили также обнаружить влияние плавления кварца на изменение закона ослабления волны с расстоянием. Эти данные совместно с результатами прецизионных лабораторных экспериментов и сейчас используются для совершенствования описания поведения кварца в динамических процессах [18]. Проводились также опыты по изучению превращения графит — алмаз.

Для исследований ударной сжимаемости в области самых высоких давлений во ВНИИТФ было предложено использовать течения в слоях, примыкающих к границе $r_{T \rightarrow G}$. Уровень давлений в таких слоях всегда определяется переходом от тепловой волны к ударной. Регулируя температуру перехода, можно получить волны разной интенсивности. При самых высоких температурах будут достигаться предельные интенсивности ударных волн, $P \gtrsim 1$ Гбар, уменьшая температуру, на относи-

тельно небольших удалениях от источника энергии можно получить волны средней интенсивности, $P \sim 10 - 100$ Мбар. Хотя это и выглядит парадоксальным, но оказалось, что в такой постановке исследования при очень высоких давлениях проводить даже проще, чем при мощных взрывах. Однако для этого пришлось решить ряд проблем. При такой постановке измерительные блоки должны располагаться на небольших расстояниях от заряда, поэтому возникает необходимость защиты от нейтронного фона и гамма-фона. В таких условиях контактные датчики не работают. Поэтому для измерений временных интервалов была разработана методика световой регистрации моментов прихода ударной волны на контрольные уровни. С помощью специальных каналов регистрировались световые вспышки, возникающие при выходе фронта волны на границу вещества с газом. Вследствие меньших линейных масштабов явления приходилось использовать образцы меньших размеров. Это предъявляло повышенные требования к точности измерений и к регистрирующей аппаратуре. Именно с помощью таких систем были получены прецизионные экспериментальные данные по ударной сжимаемости ряда веществ вблизи границы области применимости квантово-статистических моделей.

К необходимости экспериментального исследования этой области давлений мы пришли в 1970-х годах. Создаваемые в то время модели вещества, хотя и были еще грубыми, указывали, что на свойства вещества вблизи этой границы могут оказывать влияние электронные оболочки. Между данными различных моделей имелось существенное расхождение, согласно некоторым моделям это влияние было очень большим [19]. Поэтому параллельно с разработкой экспериментальных методик и подготовкой основного эксперимента было выполнено уточнение теоретических моделей [20, 21]. Данные этих работ использовались в качестве опорных при выборе задач и методик натурного эксперимента. В основном опыте, проведенном в 1983 г., были получены прецизионные данные по относительной ударной сжимаемости при рекордно высоких давлениях в несколько сотен миллионов атмосфер для пар Fe-Al, Fe-Pb, Pb-Fe (первое вещество — эталон, по восемь точек для каждой пары). Кроме того, в подготовительных экспериментах были получены дополнительные точки не только для этих веществ, но также для воды и кварца. Они подтвердили необходимость более точного учета оболочечных эффектов в исследуемой области. Удачный выбор железа в качестве эталона позволил также достаточно точно установить ход нормальных ударных адиабат алюминия при $P = 40 - 250$ Мбар и свинца при $P = 80 - 500$ Мбар, осциллирующих относительно квантово-статистических зависимостей [22, 23].

В этом эксперименте также получены данные по усредненным пробегам в алюминии и железе, из которых следовало, что результаты квантово-статистических моделей необходимо уточнять, а величина поправок в области температур $0,7 - 1,5$ кэВ при плотности 1 г см^{-3} может составлять $\sim 20 - 30\%$ [8, 23].

Дополнительные возможности для ударно-волновых исследований давало использование, наряду с газодинамическими процессами, нейтронных потоков ядерного взрыва. В частности, был разработан метод гамма-репера, в котором измерялась скорость вещества (алюминия) за фронтом ударной волны при давлении около

10 Мбар. Для этого в алюминиевый блок внедрялись таблетки из европия. Ядра европия обладают повышенным сечением (n, γ) -реакций при нейтронах с энергией $\varepsilon_n \lesssim 100$ эВ. Постановка опыта выбиралась таким образом, чтобы синхронизовать в области измерительного блока процессы прихода ударной волны и замедления нейтронов до необходимых энергий. Регистрация осуществлялась с помощью плоских коллиматоров, установленных параллельно поверхности фронта волны в образце. Для этого ударно-волновое движение в блоке из алюминия создавалось с помощью заполненного магнием канала, распространяясь по которому, волна опережала волну в окружающей среде. Полученные данные подтвердили правильность использования железа в качестве эталона в нижнем диапазоне относительных измерений ударной сжимаемости алюминия [24], выполненных для проверки оболочечных эффектов.

Высокоинтенсивные нейтронные потоки использовались также для организации ударно-волнового движения. Для этого в специальные экспериментальные сборки, размещаемые в таких потоках, вводился слой делящегося вещества. Такие измерения проводились в ряде опытов с целью изучения как разгрузки разогретого вещества, так и ударно-волнового движения, обусловленного этим процессом. В частности, американскими исследователями использовался (нами также проверялся экспериментально) метод измерения массовой скорости за фронтом ударной волны в молибдене по доплеровскому смещению резонансов поглощения нейтронов [25]. К сожалению, точность этого метода оказалась невысокой.

В качестве примера использования ударно-волновых процессов для широкомасштабного исследования свойств на рис. 2 приведены в сравнении с данными теоретических моделей экспериментальные данные по ударной сжимаемости алюминия, полученные нашей группой (включая прецизионные в области влияния первой электронной оболочки), сотрудниками ВНИИЭФ [16] и американскими исследователями [26].

Таким образом, ядерные взрывные эксперименты позволили получить данные:

- по ударной сжимаемости ряда сплошных и пористых веществ, а также смесевых составов при давлениях, недоступных или трудно доступных при лабораторных исследованиях;
- о проявлении электронных оболочечных эффектов на нормальных ударных адиабатах алюминия, железа и некоторых других веществ;
- о протекании фазовых переходов в динамических процессах;
- по росселандовым пробегам излучения в алюминии и железе.

Эти данные и сейчас используются как опорные при развитии теоретических моделей вещества и построении феноменологических уравнений состояния.

6. Взрывное воздействие на малые космические тела

В последние десятилетия в результате исследований, выполненных по разным научным направлениям, стало ясно, что в современную эпоху происходят столкновения малых космических тел (астероидов, комет и их фрагментов) с Землей. Интервалы между такими событиями велики по сравнению с длительностью жизни человека, сопоставимы с характерными временами развития циви-

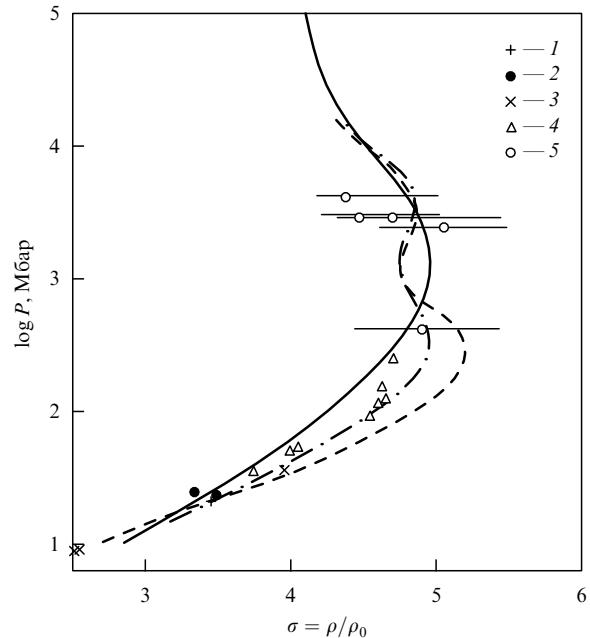


Рис. 2. Экспериментальные и теоретические данные по ударной сжимаемости алюминия в области исследований, выполненных с помощью ядерных взрывных экспериментов. Сплошная кривая — данные модели Томаса — Ферми с поправками [13, 14], штрихпунктирная кривая — модель самосогласованного поля [20] и пунктирная кривая — модель Хартри — Фока — Слэтера [10]. Экспериментальные данные: 1 — [16], 2 — полученные с помощью гамма-репера [24], 3 — [26], 4 — прецизионные в области осцилляции [22] и 5 — грубые в области применимости квантово-статистической модели [23].

лизации и малы по сравнению с геологическими периодами. В зависимости от размера тел такие столкновения могут приводить к локальным, региональным и глобальным катастрофам, включая самые страшные из них — деградацию современной цивилизации и гибель человечества. Частота столкновений убывает примерно обратно пропорционально квадрату характерного размера тел.

Остановимся подробнее на астероидах. К настоящему времени открыта большая часть крупных тел, представляющих глобальную опасность, и лишь малая доля тел меньшего размера. Программы наблюдений расширяются. Выявлено несколько объектов, для которых имеется малая вероятность столкновения с Землей. Самую раннюю угрозу представляет собой открытый в 2004 г. астероид Апофис. В 2029 г. он будет пролетать на расстоянии ~ 30000 км от Земли, и при неблагоприятном искривлении его орбиты возможно столкновение в 2036 г. По мере накопления наблюдений вероятностные оценки будут заменяться более надежным прогнозированием событий.

В современном густо населенном и насыщенном опасными технологическими объектами мире даже столкновения типа тунгусского (с энергией удара около 15 Мт) могут привести к большим потерям. В случае же падения такого тела как Апофис, имеющего характерный размер 350 м, энергия удара составит 1,5 Гт. вне зависимости от места удара это будет катастрофа огромного регионального масштаба с возможными тяжелыми последствиями для всей планеты. Поэтому важнейшей задачей является создание технологии предотвращения таких столкновений. Ана-

лиз возможных технологий предотвращения показывает, что на современном уровне развития фактически единственным выходом является использование энергии взрывных ядерных устройств. Благодаря высокой плотности энергии, такие системы при небольшой их массе могут обеспечить необходимые уровни энергии. Поэтому они могут быть доставлены к опасным объектам с помощью уже существующих ракетных средств и размещены на поверхности объектов оптимальным образом. Весьма полезными являются также опыт, накопленный при проведении мирных взрывов, и созданная технология их описания.

Были проанализированы различные режимы одиночного взрывного воздействия: приподнятый, контактный и заглубленные взрывы [26]. Исследована роль различных механизмов передачи энергии (радиационного, газодинамического, через нейтронные потоки) и формирования отклоняющего импульса для типовых условий. Показано, что для прочных тел заглубленные взрывы являются наиболее эффективными. Однако при выполнении сложных задач корректировки возможно также применение и других режимов (например, при воздействии на непрочные, пористые тела, подобные астероиду Итокава). Для эффективного воздействия на объекты со сложными формой и составом целесообразно использовать несколько взрывов, оптимизируя энергию каждого устройства, их размещение и временные интервалы между взрывами.

В зависимости от времени упреждения (несколько лет или более для случаев крупных тел, представляющих глобальную угрозу, и от нескольких дней до нескольких месяцев для тел, представляющих локальную и региональную угрозу), могут быть осуществлены два различных подхода [27].

"Мягкая" корректировка орбит может быть использована, если время упреждения составляет много лет. Этот подход применим к большим и средним по размерам, но достаточно прочным астероидам. При этом энергия взрыва или нескольких взрывов, их распре-

деление на поверхности подбираются таким образом, чтобы обеспечить нужную для корректировки передачу импульса и не допустить разрушения тела. В этих случаях для обеспечения достаточно надежного прогноза воздействия необходимо весьма полное исследование свойств объекта, что потребует проведения одной или нескольких исследовательских космических миссий. Результаты этих исследований необходимы для выбора энергии зарядов, их размещения, разновременности подрывов. При необходимости особо мягкой корректировки возможно проведение нескольких серий взрывов.

В экстренных случаях обнаружения объектов, приближающихся к Земле по столкновительной траектории, наиболее вероятным является сценарий, при котором время упреждения составляет несколько дней или недель. Для исключения столкновения таким телам должен быть сообщен весьма большой импульс, что неизбежно приведет к их диспергированию. Основная масса вещества сосредоточится в поле осколков, которые должны пролететь на безопасном расстоянии от Земли. Малая часть вещества будет находиться в разлетающейся струе в виде газа, пыли и мелких частиц. На рисунке 3 показаны формирование импульса и разрушение сферического (для простоты расчетов) каменного тела диаметром 100 м под воздействием заглубленного взрыва с энергией 100 кт, распределенного по окружности диаметром 50 м. На рисунке 4 представлена общая картина процесса разрушения в виде распределения плотности в три момента времени. Некоторая доля этого вещества будет взаимодействовать с радиационными поясами и атмосферой Земли, что может сопровождаться рядом неблагоприятных эффектов (возможное повреждение спутников, аномальные магнитные явления). Однако ущерб от таких последствий будет, конечно, меньше, чем от столкновения с основным телом. Как и в предыдущем случае, для более надежного прогнозирования воздействия целесообразно использовать синхронизованные подрывы нескольких зарядов. Критериями оптимального выбора должны быть

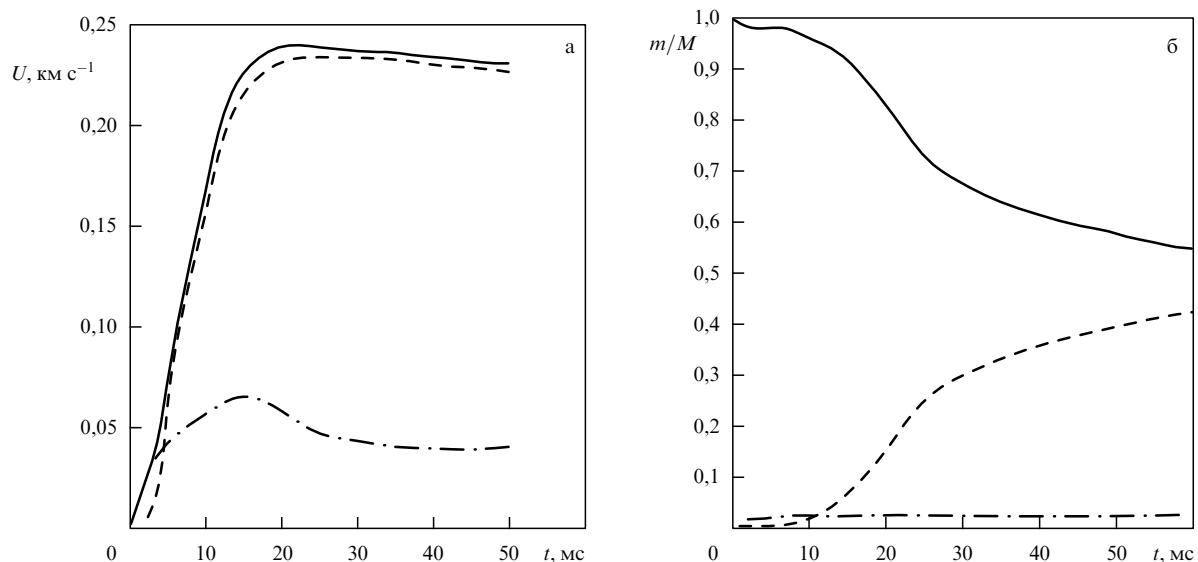


Рис. 3. (а) Формирование импульса поля осколков: сплошная кривая — суммарная скорость, пунктирная и штрихпунктирная кривые — составляющие, ориентированные перпендикулярно воздействию и по направлению воздействия. (б) Разрушение тела: сплошная кривая — доля массы неразрушенного тела, пунктирная кривая — доля разрушенного вещества, штрихпунктирная кривая — доля массы в струе.

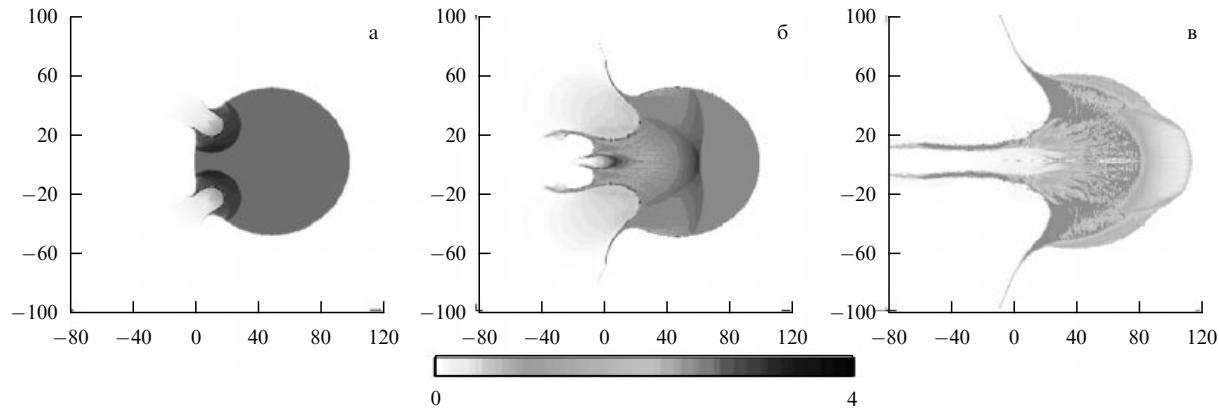


Рис. 4. Общая картина формирования поля (для примера, приведенного на рис. 3) осколков и струи в виде профилей плотности на моменты 3, 10 и 40 мс. По осям отложены линейные масштабы в метрах, изменение плотности (в г см^{-3}) передается линейно интенсивностью оттенения в соответствии с приведенной шкалой интенсивностей.

надежное исключение столкновения и минимизация вредного воздействия на радиационные пояса и атмосферу.

Аналогичная концептуальная схема может быть применена также для предотвращения опасности столкновения долгопериодических комет. Однако свойства комет еще менее известны. В частности, имеются опасения разрыва кометных тел при взрывном воздействии. Орбиты комет имеют большие размеры, часть из них движется по параболическим или близким к ним траекториям. Типичными являются также большие неопределенности в знании орбит. Исследования опасных комет и организация воздействия на них потребуют быстрого планирования достаточно гибких долгосрочных миссий, программа которых должна уточняться уже в процессе полета. В частности, возможны такие ситуации, когда первоначальная исследовательская задача миссии может быть заменена в ходе полета задачей перехвата и наоборот.

Таким образом, значительная часть научной технологии, разработанной для решения представленных выше проблем, оказывается востребованной при дальнейших исследованиях малых космических тел и, что особенно важно, в связи с предотвращением их столкновения с Землей.

7. Термоядерное горение на поверхности нейтронной звезды

Развитие рентгеновской астрономии в течение последних трех десятилетий открыло новые возможности наблюдений нейтронных звезд, находящихся на активной стадии эволюции. Среди них выделяется класс объектов, получивших название рентгеновские барстеры. Было установлено, что они входят в состав тесных двойных систем. Аккреция вещества со звезды-компаньона обеспечивает достаточно высокую фоновую светимость — 10^{37} эрг s^{-1} , которая, однако, не является постоянной, что объясняется вариациями потока аккрецируемого вещества. Это позволяет оценить темп накопления вещества нейтронной звездой \dot{M} . Для ряда объектов на фоне этой светимости наблюдаются импульсы, которые характеризуются повышением потока в несколько десятков раз. Фронт нарастания импульсов имеет длительность порядка 1 с или менее, а спад длится от нескольких секунд до нескольких десятков секунд. Интервал между

вспышками составляет от нескольких часов до нескольких суток. Отношение энергии вспышек к суммарной энергии спокойной стадии позволяет сделать вывод об их термоядерной природе. Оказалось, что технология, разработанная для описания развития сильных взрывов, может быть весьма полезной для описания термоядерных вспышек нейтронных звезд [28].

Вещество, поступающее со звезды-компаньона, образует поверхностный слой, который часто называют атмосферой. По мере погружения этого вещества в глубь атмосферы его состав изменяется за счет термоядерных и пикноядерных реакций. При этом происходит стратификация вещества. В частности, в атмосфере некоторых нейтронных звезд на глубине 10^7 – 10^8 г cm^{-2} может образовываться слой преимущественно гелиевого состава, в котором в некоторый момент создаются условия температурного разгона реакций слияния трех ядер гелия. Если условия в этом слое относительно одинаковы вдоль всей поверхности, то термоядерное горение с высокой скоростью охватывает всю звезду. При этом для синхронизации горения достаточно даже слабой адиабатической гравитационной волны, которая распространяется со скоростью около 10^8 см s^{-1} . Такие режимы возникают при относительно медленном поступлении вещества. Развитие этого явления хорошо моделируется с помощью одномерных расчетов. Как было показано в наших работах [29], принципиальное значение имеет то обстоятельство, что преимущественным механизмом переноса выделяющейся энергии является конвективная турбулентность. Она обеспечивает более быстрый, чем лучистая теплопроводность, вынос энергии в верхние слои и однородное выгорание гелия по всей глубине атмосферы, как видно из рис. 5.

Если темп аккреции достаточно высок, то будет происходить локальное инициирование горения, когда еще не весь гелиевый слой оказался подготовленным к самовоспламенению. Тем не менее могут существовать условия, при которых горение будет распространяться вдоль поверхности звезды. Однако скорость волны горения при этом будет существенно меньше скорости адиабатической гравитационной волны. У таких вспышек наблюдается хорошо регистрируемая осцилляция переднего фронта. Быстрое вращение нейтронной звезды (с частотой до 300 Гц и более) приводит к периодическому уходу (чаще всего частичному) области горения из

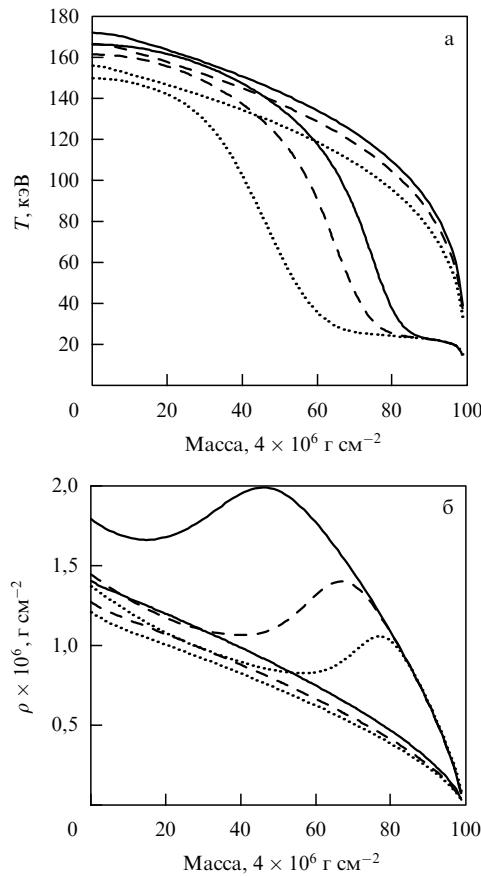


Рис. 5. Одновременная вспышка вдоль всей поверхности гелиевой атмосферы нейтронной звезды с учетом турбулентного перемешивания (более плавные кривые) и без его учета (кривые с ярко выраженным профилем волны сжатия) на три момента времени: 0,066 мс (сплошные кривые), 0,085 мс (штриховые кривые) и 0,10 мс (пунктирные кривые). Профили температуры (а) и плотности вещества (б) в зависимости от массы, выраженной в процентах от полной массы атмосферы, равной $4 \times 10^6 \text{ г см}^{-2}$.

поля наблюдений, что и проявляется в модуляции интенсивности. После того как горение охватит всю поверхность (или ее основную часть), вещество будет также неоднородно охлаждаться. Это обуславливает модуляцию ниспадающей части импульса.

Разгорание пока еще холодных областей гелиевого слоя, примыкающих к области горения, происходит благодаря натеканию разлетающихся продуктов горения в верхние слои атмосферы. Натекание приводит к поджиганию и повышению температуры в области на дне гелиевого слоя, примыкающей к области горения. При этом достигаются условия воспламенения, и такая конфигурация перемещается вдоль поверхности нейтронной звезды. Таким образом, формируется самоподдерживающийся режим термоядерного горения за счет гравитационного поджигания вещества натекающими сверху продуктами горения. Исследование этого механизма горения гелиевого слоя было выполнено с помощью двумерных программ ТИГР (конечно-разностный метод Эйлера–Лагранжа) и ММЧ (модифицированный метод частиц) [29]. На рисунке 6 показаны результаты моделирования этого процесса. Оценка скорости волны горения составляет $5 \times 10^6 - 10^7 \text{ см с}^{-1}$, что хорошо согласуется с данными наблюдений.

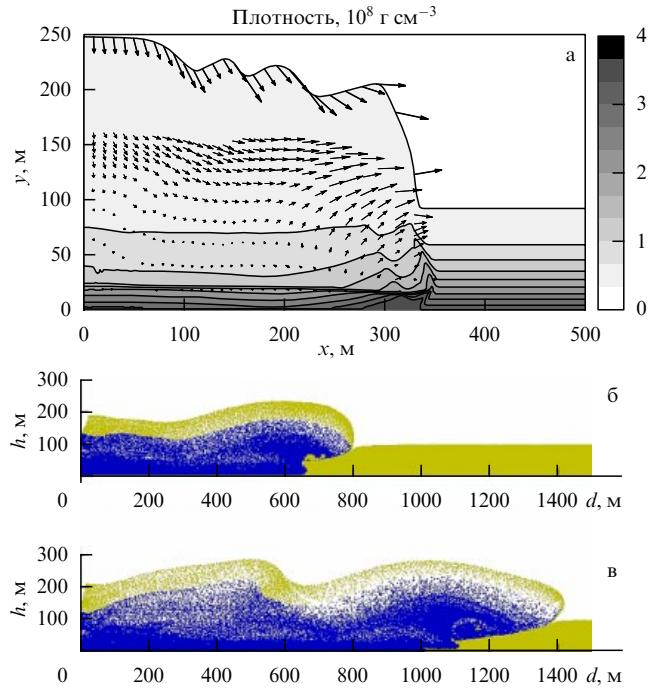


Рис. 6. Формирование волны термоядерного горения в режиме гравитационного самоподжигания. Рисунок а получен по программе ТИГР при толщине атмосферы $1,8 \times 10^7 \text{ г см}^{-2}$. Показаны профили плотностей в единицах 10^8 г см^{-3} (линейная по интенсивности шкала плотностей указана справа), а также поле векторов скорости (стрелки), отражающее процесс натекания вещества и уплотнения нижнего слоя. Рисунки б и в получены по программе ММЧ при толщине атмосферы $1,8 \times 10^8 \text{ г см}^{-2}$. Светлые точки соответствуют исходному веществу — гелию, темным цветом показаны продукты горения. Хорошо видно натекание продуктов горения вдоль верхней границы атмосферы. h — высота атмосферы, d — длина пройденного пути.

Отметим еще один эффект. Локализованная термоядерная вспышка возбуждает адиабатическую гравитационную волну, которая распространяется вдоль атмосферы. Фокусировка ее в области антиподов будет сопровождаться натеканием дополнительного вещества [30]. При благоприятных условиях это может вызвать синхронизированное с первичным термоядерным воспламенением в антиподе. При этом термоядерное горение начнет распространяться по поверхности нейтронной звезды из двух областей. Такой режим, по-видимому, осуществляется в случае барстеров, у которых частота модуляции составляет около 600 Гц.

Таким образом, и на этом примере мы видим полезность использования разработанной технологии описания взрывных явлений.

8. Заключение

Исследования и использование высокоинтенсивных процессов, сопровождающих ядерные взрывы, позволили получить ценную информацию как о закономерностях протекания этих процессов, так и о свойствах сред, которые проявляются при этом.

Впервые в земных экспериментах были изучены и использованы высокотемпературные тепловые процессы, обусловленные нелинейной лучистой теплопроводностью. В условиях смены теплового режима переноса энергии газодинамическим удалось получить данные о теплопроводных свойствах тел в области высокотемпе-

ратурной плотной плазмы. Эти данные стимулировали дальнейшее развитие теоретических моделей, которые являются основным источником информации о теплопроводных свойствах веществ в этой области.

Ударно-волновое течение, которое возникает в результате смены режимов, является самым интенсивным адиабатическим течением в плотных средах, доступных для экспериментальных исследований. Было показано, что при сильных взрывах в доступных нам плотных средах фактически отсутствует область автомодельного движения. Это объясняется, с одной стороны, относительно большим размером области теплового переноса энергии, что приводит фактически к "неточечности" эффективного выделения энергии, а с другой стороны, относительно малым размером области газодинамического движения. На последующую эволюцию ударной волны существенное влияние оказывают квантово-механический характер взаимодействия частиц в плотном веществе, проявление фазовых переходов (плавление и полиморфные превращения, если они реализуются) и прочностные свойства. Протекание полиморфных переходов часто осложняется кинетическими эффектами.

Ударные волны ядерных взрывов непосредственно использовались для распространения измерений ударной сжимаемости плотных веществ в область высоких давлений, для сжатия высокопористых и смесевых образцов. С их помощью были получены уникальные данные по ударной сжимаемости ряда материалов и горных пород при давлениях, недостижимых в лабораторных условиях. Были выполнены также прецизионные измерения ударной сжимаемости вблизи границы применимости квантово-статистических моделей. Они не только подтвердили влияние электронных оболочечных эффектов на ход нормальной ударной адиабаты, но и позволили с хорошей точностью описать ее поведение в области первой осцилляции для алюминия и железа. Подробные исследования затухания ударной волны в массивах кварца позволили выявить влияние плавления и наблюдать двухвольновой режим в области динамического превращения α -кварца в высокоплотную фазу. Такой режим не наблюдался в лабораторных экспериментах. Все эти данные и сейчас используются для построения более точных теоретических моделей, описывающих поведение плотных веществ как при высоких давлениях и температурах, так и в области проявления фазовых превращений и проявления прочностных свойств.

Большое значение при проведении исследований с помощью ядерных взрывов имели подготовительные работы. Они включали проведение комплекса лабораторных экспериментов (по изучению ударной сжимаемости веществ при низких давлениях, по моделированию ряда процессов), а также математическое моделирование различных процессов и явления взрыва в целом с использованием разработанных физических моделей, программных комплексов и адекватных вычислительных средств. Результаты натурных экспериментов, в свою очередь, использовались для совершенствования и развития этих средств.

Таким образом, экспериментальные результаты стимулировали развитие и совершенствование физико-математических моделей и программ, результаты математического моделирования позволяли ставить более сложные опыты, проникать в ранее недоступные обла-

сти исследований, получать более точные экспериментальные данные. По существу, на основе изучения процессов, сопровождающих ядерные взрывы в плотных средах, была создана научная технология исследований физики высоких плотностей энергии, органически объединяющая развитие физических моделей, методов математического моделирования и экспериментальные исследования в натурных и лабораторных опытах. Накопленный потенциал оказался настолько значительным, что и сейчас эта технология успешно развивается с использованием новых возможностей современных лабораторных экспериментов, с развитием методов и программ математического моделирования при существенном увеличении вычислительных возможностей и находит новые применения. Приведенные в тексте два примера иллюстрируют эти положения.

В первом случае представлены результаты исследований ядерного взрывного воздействия на опасные космические объекты (астEROиды, кометы и их фрагменты). Исследованы режимы воздействия при отстоящем, контактном и загубленном взрывах. Рассмотрены наиболее эффективные способы передачи энергии и импульса опасным телам для предотвращения столкновения в двух предельных сценариях воздействия: "мягкая" корректировка орбиты и высокоскоростное диспергирование тела. На современном этапе технологического развития взрывное воздействие предоставляет единственную и вполне осуществимую возможность для предотвращения опасных столкновений.

В другом примере приведено описание процесса импульсного термоядерного горения на поверхности нейтронной звезды в тесных двойных системах с малой массой. Показано принципиальное значение механизма конвективного турбулентного переноса выделившейся энергии. При достаточно малых темпах акреции этот процесс приводит к более быстрому выносу энергии на поверхность и однородному выгоранию термоядерного "топлива". При высоком темпе акреции выгорание начинается в наиболее подготовленной области и распространяется вдоль поверхности в виде волны в режиме гравитационного самоподжатия.

Список примеров можно было бы расширить как в область взрывных процессов малой энергии, но большой мощности (например при импульсах сверхмощных лазеров), так и в область еще более высоких энергий (взрывы сверхновых и гиперновых и др.).

Список литературы

1. Седов Л И *ДАН СССР* **52** 17 (1946); *ПММ* **10** 241 (1946); *Методы подобия и размерности в механике* (М.: Наука, 1987)
2. Станюкович К П *Неустановившиеся движения сплошной среды* (М.: ГИТТЛ, 1955)
3. Taylor G *Proc. R. Soc. London Ser. A* **201** 175 (1950)
4. Басов Н Г, Лебо И Г, Розанов В Б *Физика лазерного термоядерного синтеза* (М.: Знание, 1988)
5. Зельдович Я Б, Компанеец А С "К теории распространения тепла при теплопроводности, зависящей от температуры", в сб. *Сборник, посвященный 70-летию академика А.Ф. Иоффе* (М.: Изд-во АН СССР, 1950)
6. Зельдович Я Б, Райзер Ю П *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений* (М.: Наука, 1966) с. 519
7. Компанеец А С, Ланцбург Е Я *ЖЭТФ* **43** 234 (1962)
8. Аврорин Е Н, Симоненко В А, Шибаршов Л И *УФН* **176** 449 (2006)

9. Ядерные испытания СССР Т. 1, 2 (Под ред. В Н Михайлова и др.) (Саров: Изд-во РФЯЦ — ВНИИЭФ, 1997)
10. Никифоров А Ф, Новиков В Г, Уваров В Б Квантово-статистические модели высокотемпературной плазмы: Методы расчета расселандовых пробегов и уравнений состояния (М.: Физматлит, 2000)
11. Альтшулер Л В УФН **85** 197 (1965); Альтшулер Л В и др. УФН **166** 575 (1996)
12. Latter R *Phys. Rev.* **99** 1854 (1955)
13. Калиткин Н Н, Кузьмина Л В "Таблицы термодинамических функций веществ при высоких концентрациях энергии", Препринт № 35 (М.: ИПМ АН СССР, 1975)
14. Копышев В П "О термодинамике ядер однокомпонентного вещества", в сб. Численные методы механики сплошной среды Т. 8, Вып. 6 (Новосибирск: ВЦ ИТПМ СО АН СССР, 1977) с. 54
15. Vildanov V G et al., in *Shock Compression of Condensed Matter — 1995* Vol. 1 (AIP Conf. Proc., No. 370, Eds S C Schmidt, W C Tao) (Woodbury, NY: American Institute of Physics, 1996) p. 121
16. Трунин Р Ф УФН **164** 1215 (1994)
17. Жугин Ю Н и др. *Физика Земли* (6) 46 (1999)
18. Petrovtsev A V et al. "Equation of state and phase diagram quartz", in *Shock Compression of Condensed Matter — 2005* (AIP Conf. Proc., CP 845, Ed. M D Furnish) (Melville, NY: American Institute of Physics, 2006) (in press)
19. Симоненко В А "Возможности изучения уравнений состояния плотных веществ в области проявления оболочечных эффектов" *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Теор. и приклад. физ.* (1(1)) 3 (1984)
20. Синъко Г В "Расчеты термодинамических функций простых веществ на основе уравнения состояния самосогласованного поля", в сб. Численные методы механики сплошной среды Т. 10, Вып. 3 (Новосибирск: ВЦ ИТПМ СО АН СССР, 1979) с. 124
21. Андриаш А В, Симоненко В А "Оценка влияния оболочечных эффектов на термодинамические свойства простых веществ" *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Теор. и приклад. физ.* (2(2)) 52 (1984)
22. Аврорин Е Н и др. ЖЭТФ **93** 613 (1987)
23. Водолага Б К, Симоненко В А "Ударные исследования и математическое моделирование", в сб. Математическое моделирование. Физико-химические свойства вещества (Отв. ред. А А Самарский, Н Н Калиткин) (М.: Наука, 1989)
24. Симоненко В А и др. ЖЭТФ **88** 1452 (1985)
25. Ragan C E (III), Silbert M G, Diven B C *J. Appl. Phys.* **48** 2860 (1977)
26. Simonenko V A et al. "Defending the Earth against impacts from large comets and asteroids", in *Hazards Due to Comets and Asteroids* (Ed. T Gehrels) (Tucson: Univ. of Arizona Press, 1994) p. 929
27. Симоненко В А "О корректировке движения астероидов с помощью ядерных взрывов" *Российский космос* (3) (2002); Симоненко В А, Гаджиева В В, Елсуков В П "Об опасности столкновения космических тел с Землей и ее предотвращении", в сб. Забабахинские научные чтения: Междунар. конф., 8–12 сент. 2003 г., г. Снежинск, Челяб. обл., Россия. Тезисы (Снежинск: Изд-во РФЯЦ — ВНИИТФ, 2003) с. 214
28. Симоненко В А "Нейтронные звезды и ядерные взрывы", в сб. Вопросы современной технической физики: К 70-летию со дня рождения акад. Е.Н. Аврорина. Избранные труды РФЯЦ — ВНИИТФ (Под ред. Г Н Рыкованова, Сост. Г Н Рыкованов и др.) (Снежинск: Изд-во РФЯЦ — ВНИИТФ, 2002) с. 391
29. Симоненко В А и др. "Термоядерные вспышки нейтронных звезд: условия возникновения и режимы горения", в сб. Забабахинские научные чтения: Междунар. конф., 8–12 сент. 2003 г., г. Снежинск, Челяб. обл., Россия. Тезисы (Снежинск: Изд-во РФЯЦ — ВНИИТФ, 2003) с.5
30. Симоненко В А, Шишкин Н И "Термоядерные вспышки нейтронных звезд: инициирование вторичной волны горения в антиподе области первичного инициирования", в сб. Забабахинские научные чтения: Междунар. конф., 8–12 сент. 2003 г., г. Снежинск, Челяб. обл., Россия. Тезисы (Снежинск: Изд-во РФЯЦ — ВНИИТФ, 2003) с. 106

PACS numbers: 75.30.Sg, 75.80. +q, 81.30.Kf

Магнитные сплавы с памятью формы: фазовые переходы и функциональные свойства

В.Д. Бучельников, А.Н. Васильев, В.В. Коледов, С.В. Таскаев, В.В. Ховайло, В.Г. Шавров

1. Введение

Обнаружение эффекта гигантских деформаций за счет магнитоиндукцируемой перестройки двойников мартенсита в сплавах Гейслера Ni₂MnGa [1] вызвало значительный интерес к сплавам с памятью формы. В результате интенсивных исследований в этой области в монокристаллах Ni-Mn-Ga реализованы магнитодеформации до 10 %, контролируемые магнитным полем порядка 1 Тл, и обнаружен ряд новых семейств ферромагнетиков с памятью формы [2].

В этом докладе дается обзор современного состояния теоретических и экспериментальных исследований фазовых переходов в ферромагнитных сплавах Гейслера с памятью формы и связанных с ними гигантских эффектов изменения энтропии и деформации во внешних магнитных полях. Основное внимание уделяется новым результатам исследований сплавов Ni-Mn-Ga. В частности, анализируются результаты исследований особенностей фазовой диаграммы этих сплавов и их физических свойств в нанокристаллическом состоянии.

2. Магнитные и структурные фазовые переходы

2.1. Феноменологическая теория

Для описания фазовых переходов в сплавах Ni-Mn-Ga рассмотрим функционал Ландау [3–8]

$$\begin{aligned}
 F = & -Ae_1 + \frac{1}{2} A_0 e_1^2 + \frac{1}{2} a_1(e_2^2 + e_3^2) + De_1(e_2^2 + e_3^2) + \\
 & + \frac{1}{3} b e_3(e_3^2 - 3e_2^2) + \frac{1}{4} c(e_2^2 + e_3^2)^2 + \frac{1}{2} A_1|\psi|^2 + \frac{1}{4} A_2|\psi|^4 + \\
 & + \frac{1}{6} C_0|\psi|^6 + \frac{1}{6} C_1[\psi^6 + (\psi^*)^6] + \\
 & + \left(\frac{1}{\sqrt{3}} D_1 e_1 + \frac{2}{\sqrt{6}} D_2 e_3 + D_3 e_4 \right) |\psi|^2 + \frac{1}{2} \alpha_1 \mathbf{m}^2 + \frac{1}{4} \delta_1 \mathbf{m}^4 + \\
 & + K(m_x^2 m_y^2 + m_y^2 m_z^2 + m_z^2 m_x^2) + \frac{1}{\sqrt{3}} B_1 e_1 \mathbf{m}^2 + \\
 & + B_2 \left[\frac{1}{\sqrt{2}} e_2(m_x^2 - m_y^2) + \frac{1}{\sqrt{6}} e_3(3m_z^2 - \mathbf{m}^2) \right] + \\
 & + B_3(e_4 m_x m_y + e_5 m_y m_z + e_6 m_z m_x) + \\
 & + \left[N_1 \mathbf{m}^2 + N_2 \left(m_z^2 - \frac{1}{3} \mathbf{m}^2 \right) + N_3 m_x m_y \right] |\psi|^2 + P e_1. \quad (1)
 \end{aligned}$$

Здесь e_i — линейные комбинации компонент тензора деформаций, $e_1 = (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz})/\sqrt{3}$, $e_2 = (e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{2}$, $e_3 = (2e_{zz} - e_{yy} - e_{xx})/\sqrt{6}$, $e_4 = e_{xy}$, $e_5 = e_{yz}$, $e_6 = e_{zx}$; ψ —

параметр порядка, который описывает модуляцию кристаллической решетки, $\psi = |\psi| \exp(i\phi)$, параметр ψ связан с вектором смещения \mathbf{u} вдоль оси [110] как $\mathbf{u}(\mathbf{r}) = |\psi| \mathbf{p} \sin(\mathbf{k}\mathbf{r} + \phi)$, где $\mathbf{k} = (1/3)[110]$, \mathbf{p} — вектор поляризации; A — коэффициент, пропорциональный коэффициенту теплового расширения; $A_0 = (c_{11} + 2c_{12})/\sqrt{3}$ — модуль объемной упругости, a_1, b, D, c_1 — линейные комбинации модулей упругости второго, третьего и четвертого порядков,

$$a_1 = c_{11} - c_{12}, \quad b = \frac{c_{111} - 3c_{112} + 2c_{123}}{6\sqrt{6}},$$

$$D = \frac{c_{111} - c_{123}}{2\sqrt{3}}, \quad c = \frac{c_{1111} + 6c_{1112} - 3c_{1122} - 8c_{1123}}{48};$$

$\mathbf{m} = \mathbf{M}/M_0$ — единичный вектор намагниченности, M_0 — намагниченность насыщения; B_1 — постоянная объемной (обменной) магнитострикции, B_2, B_3 — постоянные анизотропной (релятивистской) магнитострикций; K — первая константа кубической анизотропии; α_1 и δ_1 — обменные постоянные; A_1, A_2, C_0, C_1 — коэффициенты разложения функционала в ряд по степеням модуляционного параметра порядка ψ ; D_i — коэффициенты взаимодействия деформационного и модуляционного параметров порядка; N_i — постоянные взаимодействия модуляционного параметра порядка с намагниченностью; P — гидростатическое давление.

Равновесные состояния кубического ферромагнетика могут быть определены из термодинамического потенциала (1) с помощью стандартной процедуры минимизации. Решение данной задачи, которое может быть найдено как аналитически, так и численно, было получено в нескольких работах (см. [2] и приведенные там ссылки).

Необходимо отметить, что в сплавах $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ знак первой константы кубической анизотропии K зависит от композиции [9, 10]. В связи с этим при теоретическом описании фазовых переходов необходимо рассматривать случаи как $K > 0$, так и $K < 0$ (см. приведенные в списке литературы обзора [2] работы [66, 67, 91, 200–210] и [211–215] соответственно для $K < 0$ и $K > 0$).

Исследование влияния магнитострикции и модуляции кристаллической решетки на фазовые переходы в сплавах Ni-Mn-Ga показало, что при учете модуляционного параметра порядка мартенситное превращение сопровождается или предмартенситными, или межмартенситными фазовыми переходами [7, 11].

Учет магнитоупругого взаимодействия приводит к появлению на фазовой диаграмме $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ области существования совмещенного магнитного и структурного (магнитоструктурного) фазового перехода [12, 13]. Оценки показали, что магнитоструктурный фазовый переход на фазовой диаграмме температура–композиция (T – x) реализуется в очень малом интервале x . Проведенные недавно экспериментальные исследования T – x -фазовой диаграммы сплавов Ni-Mn-Ga в более широком интервале композиций [14] показали, что магнитоструктурный переход реализуется в довольно большом композиционном интервале, от $x = 0,18$ до $x = 0,27$ (рис. 1). В указанной области композиций сплавы испытывают переход из кубической парамагнитной фазы в тетрагональную ферромагнитную фазу. Поэтому при данном превращении можно пренебречь анизотропной магнитострикцией и рассматривать

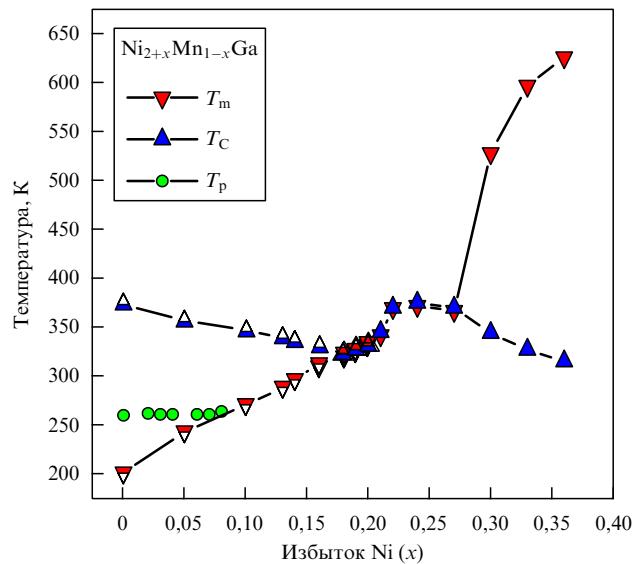


Рис. 1. Температуры мартенситного (T_m), магнитного (T_C) и предмартенситного (T_p) фазовых переходов как функция избытка Ni в сплавах $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ [14–16].

только объемную магнитострикцию, которая обычно велика как раз в области магнитного фазового перехода. Фазовая диаграмма сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ при учете объемной магнитострикции была получена в работе [8]. Для оценки возможности существования интервала магнитоструктурного перехода необходимо знать величину объемной магнитострикции B_1 . Величина B_1 была определена в работах [14, 17] из сравнения теоретического скачка коэффициента теплового расширения $\Delta x = \alpha_F - \alpha_P = B_1 \alpha_0 / (\sqrt{3} A_0 T_C^0 \delta)$ [14] и экспериментально определенного значения для стехиометрического сплава Ni_2MnGa . Здесь α_F, α_P — коэффициенты термического расширения в ферромагнитной и парамагнитной фазах соответственно, α_0 — коэффициент в разложении перенормированной магнитострикцией постоянной α_1 по температуре вблизи точки Кюри, зависящей от композиции x : $T_C(x) = T_C^0 - \gamma x$, где γ — коэффициент, определяемый из эксперимента, $\alpha_1 = \alpha_0(T - T_C)/T_C^0$, T_C^0 — температура Кюри для стехиометрического состава, δ — перенормированная магнитострикцией постоянная δ_1 . Величина магнитострикции оказалась равной $B_1 = 21 \times 10^9$ эрг см^{-3} . Определенное таким образом значение постоянной магнитострикции позволило теоретически оценить композиционный интервал существования магнитоструктурного фазового перехода: $\Delta x = x_{\text{fin}} - x_{\text{in}} \approx 0,08$. Это значение хорошо согласуется с экспериментальными данными (см. рис. 1).

Теоретическая T – x -фазовая диаграмма при учете только объемной магнитострикции и в предположении линейной зависимости температур мартенситного и магнитного фазовых переходов от композиции представлена на рис. 2 сплошными линиями. Видно, что имеется хорошее согласие теории и эксперимента. Из экспериментальных данных следует, что на линии магнитоструктурного фазового перехода вблизи $x \approx 0,27$ наблюдается существенное отклонение от линейной зависимости, поэтому соответствующий отрезок изображен на рис. 2 пунктиром.

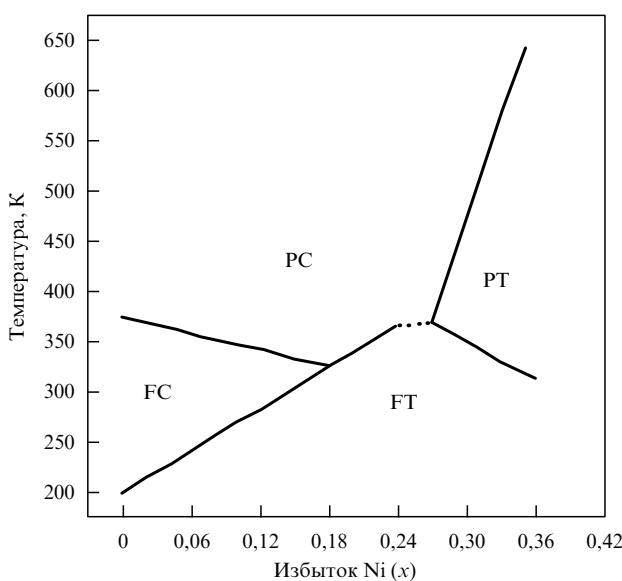


Рис. 2. Теоретическая фазовая диаграмма сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ при учете объемной магнитострикции в области концентраций $0 < x < 0,36$. Сплошные прямые — линии фазовых переходов [8]; PC, PT — парамагнитные кубическая и тетрагональная фазы, FC, FT — ферромагнитные кубическая и тетрагональная фазы соответственно.

2.2. Магнитоструктурный переход

Проведенный в работах [8, 14, 17] анализ влияния объемной магнитострикции на фазовую диаграмму сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ показывает, что она может объяснить существование достаточно большой области композиций, в которой имеет место связанный магнитоструктурный фазовый переход в этих сплавах.

С экспериментальной точки зрения указанная особенность фазовой диаграммы сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ может быть объяснена следующим образом. Как следует из опубликованных экспериментальных данных, композиционная зависимость температуры мартенситного перехода T_m в сплавах Ni-Mn-Ga коррелирует с концентрацией валентных электронов e/a , т.е. эти сплавы могут быть отнесены к сплавам Юма–Розери [18]. Мартенситный переход происходит в результате контакта поверхности Ферми и границы зоны Бриллюэна [19]. Такая модель предполагает, что изменение в числе валентных электронов и модификация границы зоны Бриллюэна являются главными факторами возникновения структурных нестабильностей в этих сплавах. Пренебрегая эффектами гибридизации и другими факторами, такими как разница в электроотрицательности [20], можно ожидать линейного изменения T_m с композицией, вызванного изменениями числа валентных электронов и химического давления, что действительно наблюдается в ограниченных композиционных интервалах систем сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ [15], $\text{Ni}_{2+x}\text{MnGa}_{1-x}$ [21] и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ [22]. Однако этот сценарий не будет выполняться при приближении к точке Кюри, поскольку объемная магнитострикция существенно влияет на параметры кристаллической решетки. В этом смысле пик коэффициента теплового расширения, наблюдаемый в точке Кюри T_C , можно рассматривать как потенциальный барьер для дальнейшего увеличения температуры мартенситного перехода T_m , которая "блокируется" при температуре этого пика. Дальнейшее изменение T_m будет коррелиро-

вать с изменением температуры Кюри T_C , т.е. T_m и T_C будут связаны в некотором композиционном интервале. Чтобы разделить эти фазовые переходы, необходимо достичнуть значения e/a , достаточного для преодоления барьера, обусловленного объемной магнитострикцией.

Слияние температур мартенситного и магнитного переходов T_m и T_C наблюдается также и в других ферромагнитных сплавах с памятью формы, таких как Co-Ni-X ($X = \text{Al}, \text{Ga}$) [23, 24], Ni-Fe-Ga [25, 26] и Ni-Mn-X ($X = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) [27, 28]. В Ni-Mn-Ga слияние T_m и T_C наблюдается для различных разрезов тройной фазовой диаграммы. В системе $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ слияние T_m и T_C происходит в сплаве $\text{Ni}_{2,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Ga}$ [15]. Этот эффект также имеет место в сплавах $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ с добавлением Mn вместо Ga [22] и в сплавах, где атомы Ni частично замещены атомами Ga [21].

2.3. Фазовые диаграммы ферромагнитных сплавов Гейслера с памятью формы

Результаты исследования сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ показали наличие в них универсальной тенденции к повышению T_m и понижению T_C при отклонении состава сплава от стехиометрического. Повышение T_m в этих сплавах может быть отнесено к увеличению электронной концентрации e/a . Хотя первоначальные расчеты [29] нестехиометрических сплавов Ni₂MnGa показали, что изменение электронной структуры, вызванное отклонением состава сплава от стехиометрического, не вписывается в рамки модели "жесткой зоны", эмпирическая зависимость между электронной концентрацией и температурой мартенситного перехода [18] указывает на допустимость применения этой модели. Понижение T_C , наблюдаемое в $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ с увеличением x , вызвано, вероятно, различными причинами. Поскольку в сплавах Ni-Mn-Ga магнитный момент, составляющий $\sim 4 \mu_B$, обусловлен атомами Mn, понижение T_C в $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ можно объяснить разбавлением магнитной подсистемы с уменьшением содержания Mn. Для сплавов с избытком Mn, $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ ослабление обменных взаимодействий может быть обусловлено антиферромагнитным взаимодействием избыточных атомов Mn [30], хотя последнее предположение нуждается в экспериментальной проверке. Систематическое изучение магнитных свойств сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ [31] показало, что и межатомные расстояния, и перекрытие электронных орбиталей играют важную роль в изменении обменных параметров при структурном превращении и что обменные взаимодействия сильнее в мартенситном состоянии.

Фазовые диаграммы других ферромагнетиков с памятью формы изучены менее детально. Опубликованные экспериментальные результаты указывают на общую тенденцию в поведении структурного фазового перехода при отклонении состава сплава от стехиометрического. А именно, во всех ферромагнитных сплавах Гейслера с памятью формы температура мартенситного превращения возрастает при увеличении электронной концентрации e/a [23, 25, 27]. Эта общность указывает, очевидно, на то, что причина структурной нестабильности в сплавах Гейслера имеет универсальную природу.

Как известно, в сплавах Ni-Mn-Ga наряду с мартенситным превращением наблюдаются предмартенситный и межмартенситные переходы [2]. Предмартенситный переход, выражющийся в модуляции кристаллической

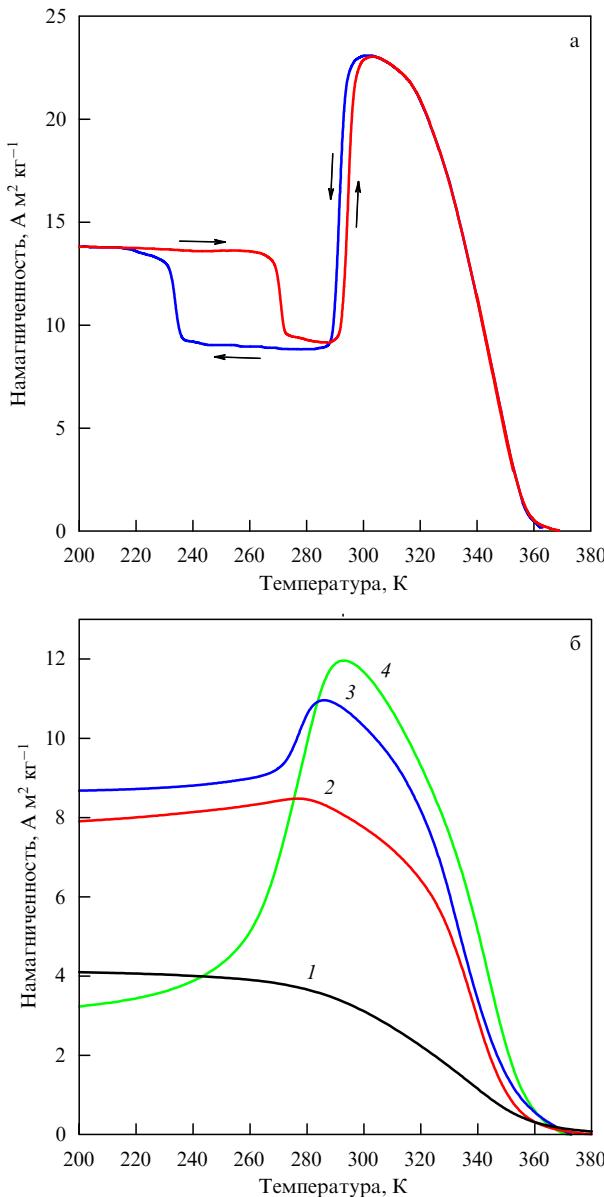


Рис. 3. (а) Температурные зависимости намагниченности крупнокристаллического сплава $\text{Ni}_{2.14}\text{Mn}_{0.81}\text{Fe}_{0.05}\text{Ga}$ во внешнем поле $H = 1 \text{ Тл}$. (б) Температурные зависимости намагниченности сплава $\text{Ni}_{2.14}\text{Mn}_{0.81}\text{Fe}_{0.05}\text{Ga}$ во внешнем поле $H = 1 \text{ Тл}$ при различных температурах отжига нанокристаллического образца: 623 К (кривая 1), 673 К (кривая 2), 773 К (кривая 3) и 1073 К (кривая 4) [41].

структуре аустенитной фазы с сохранением симметрии решетки, наблюдается для составов Ni-Mn-Ga, близких к стехиометрическому. Результаты некоторых работ позволяют предположить, что либо предмаргантинский переход, либо ярко выраженные предпереходные явления существуют также в некоторых составах системы Ni-Fe-Ga [32–34]. В других ферромагнетиках с памятью формы, насколько нам известно, предмаргантинский фазовый переход не наблюдался. Кроме системы Ni-Mn-Ga, о существовании межмаргантинских переходов от одной кристаллографической модификации маргантиной фазы к другой сообщалось также для Ni-Fe-Ga [35, 36] и Ni-Mn-X ($X = \text{In}, \text{Sn}$) [27]. Поскольку предмаргантинская, и, как правило, маргантинные фазы являются модулированными, формирование

сверхструктурных мотивов приписываются к нестинговым особенностям поверхности Ферми [37, 38].

2.4. Фазовые переходы в нанокристаллическом состоянии

Физические свойства твердых тел испытывают радиальные изменения при создании в них нанокристаллической структуры методами интенсивной пластической деформации, т.е. размельчением кристаллитов до размеров порядка 10–100 нм под высоким давлением [39]. В работах [40–42] получены нанокристаллические ферромагнитные сплавы с памятью формы семейства Ni-Mn-Fe-Ga и исследовано воздействиеnanoструктуры на маргантинное превращение и магнитное упорядочение, а затем влияние на них последующего отжига. Электронная микроскопия показала, что образец, подверженный интенсивной пластической деформации, состоит из кристаллитов очень малых размеров (< 50 нм), не имеющих между собой четких границ. Последующий отжиг постепенно восстанавливает структуру кристаллитов.

На рисунке 3а представлена температурная зависимость намагниченности исходного образца с крупнокристаллической структурой. Аномалии при $T_C = 350 \text{ К}$, $T_m = 290 \text{ К}$ и $T_I = 230 \text{ К}$ соответствуют точке Кюри, маргантинному и межмаргантинному переходам. В нанокристаллическом состоянии исследуемый сплав не проявляет ферромагнитных свойств. Последующий отжиг приводит сначала к восстановлению ферромагнитного упорядочения, а затем и к восстановлению аномалий, связанных со структурным переходом (T_m). Межмаргантинский переход, однако, не восстанавливается (рис. 3б), что подтверждают также измерения электропроводности.

Исчезновение дальнего магнитного порядка и подавление структурных фазовых переходов можно объяснить, по-видимому, разупорядочением атомов изучаемого сплава в процессе интенсивной пластической деформации, а также влиянием размеров кристаллитов на формирование магнитоупорядоченного состояния. Подобная ситуация обнаружена в цикле работ [43–45], в которых проводилось исследование влияния степени упорядочения на магнетизм и структурное превращение пленок Ni₂MnGa, полученных в квазиаморфном состоянии с помощью метода вакуумного напыления на охлажденную подложку.

3. Функциональные свойства

3.1. Магнитомеханические эффекты

Если намагниченность маргантиной фазы отличается от намагниченности аустенитной фазы, то приложение магнитного поля приводит к смещению температуры структурного превращения, т.е. к стабилизации фазы с большей намагниченностью [46]. Этот эффект можно использовать для получения гигантских магнитодеформаций в температурном интервале маргантинного превращения. Исследования с целью создания функциональных материалов на основе сплавов $\text{Ni}_{2+x+y}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{1-y}$, в которых гигантская магнитодеформация достигается за счет смещения температуры маргантинного перехода, проводились в [47–49]. Управляемое магнитным полем обратимое смещение темпе-

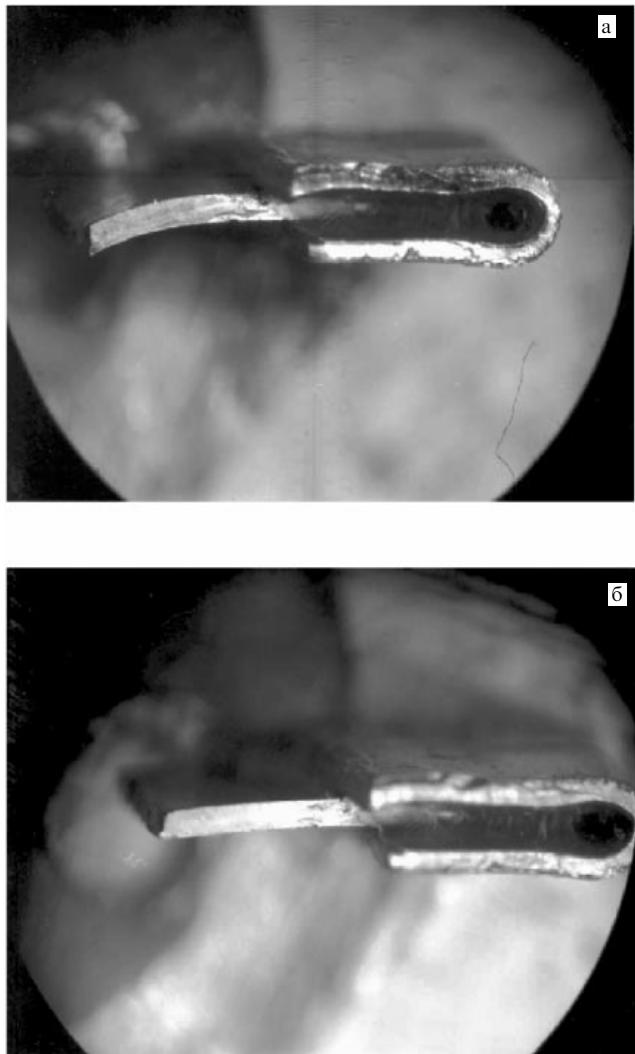


Рис. 4. Фотографии образца в эксперименте по магнитоуправляемой памяти формы при вводе и выводе поля [47].

ратуры мартенситного превращения $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ ($x = 0,16 - 0,19$) наблюдалось в [48]. Эффект памяти формы, индуцируемый магнитным полем, и связанные с ним гигантские магнитодеформации исследованы в поликристаллических образцах $Ni_{2+x-y}Mn_{1-x}Fe_yGa$ [47]. Оказалось, что добавки железа улучшают механические свойства сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$. С целью достижения двухстороннего эффекта памяти формы образцы в виде пластинок "тренировались" посредством термоциклирования под нагрузкой. Такая тренировка приводила к увеличению достижимой изгибной деформации — от 2 % для нетренированного образца до 4,5 % в образцах после многократного термоциклирования. Эффект памяти формы, вызванный смещением температуры мартенситного перехода магнитным полем, наблюдался на тренированной пластинке $Ni_{2,15}Mn_{0,81}Fe_{0,04}Ga$ с $T_m \sim 313$ К. Эксперимент проводился следующим образом. К пластинке, которая в мартенситном состоянии имела изогнутую форму, при комнатной температуре прикладывалось магнитное поле $H = 10$ Тл. Затем пластинка нагревалась в поле до $T = 315$ К с последующей стабилизацией этой температуры. В этих условиях изгибная деформация составляла $\sim 3\%$. При выключении магнитного поля пластинка переходила в аустенитное

состояние и полностью разгибалась (рис. 4). Таким образом изгибная деформация $\Delta e = 3\%$ была индуцирована магнитным полем $H = 10$ Тл.

Следующий шаг на пути повышения эффективности управления размерами и формой образца за счет смещения температуры мартенситного перехода был сделан в работе [50], в которой было показано, что замещение никеля кобальтом приводит к тому, что в сплаве $Ni(Co)MnIn$ переход из аустенита в мартенсит сопровождается переходом из ферромагнитного состояния с большой намагниченностью насыщения в предположительно антиферромагнитное состояние с нулевой спонтанной намагниченностью. Поскольку степень влияния магнитного поля на температуру структурного перехода T_m определяется разницей намагниченностей высокотемпературной и низкотемпературной фаз, в исследуемом сплаве $Ni_{4,5}Co_{5}Mn_{36,6}In_{13,4}$ приложение магнитного поля 7 Тл приводило к понижению T_m на ~ 30 К. Так как температурный гистерезис мартенситного перехода в этом сплаве ~ 8 К, обратимый структурный переход может быть индуцирован магнитным полем, не превышающим 3 Тл. Эксперименты показали, что для получения в монокристаллическом образце 3%-ной деформации, обусловленной смещением температуры мартенситного перехода, достаточно приложить магнитное поле величиной ~ 4 Тл.

Другим механизмом получения гигантских магнитодеформаций является переориентация мартенситных вариантов магнитным полем. Этот механизм был предложен в [51] и впервые реализован в [1], где сообщалось о деформации в 0,2 %, индуцированной магнитным полем 0,8 Тл в монокристалле нестехиометрического сплава Гейслера Ni_2MnGa с температурой мартенситного перехода $T_m \sim 276$ К. В дальнейшем были получены 6%-ные деформации в мартенситной фазе монокристаллов с пятислойной модуляцией [52]. Сообщалось также о наблюдении необратимой 9%-ной деформации в монокристалле с семислойной модуляцией [53]. Анализ динамики движения мартенситных вариантов под действием переменного магнитного поля показывает [54], что отклик системы на внешнее воздействие может наблюдаться до частот порядка 2 кГц.

С точки зрения практических приложений, рассмотренные выше способы получения гигантских магнитодеформаций в ферромагнетиках с памятью формы имеют свои достоинства и недостатки. Например, преимуществами получения магнитодеформаций за счет смещения температуры мартенситного перехода являются возможность использовать дешевые поликристаллы; универсальность деформаций (линейные, деформации изгиба, кручения), возможность осуществлять контролируемые деформации на микронном и субмикронном масштабе размеров актиоатора. К недостаткам можно отнести сравнительно узкий рабочий интервал температур и потребность в сильных полях (порядка 10 Тл). Отметим, однако, что результаты, полученные недавно в работе [50], вселяют уверенность в том, что эти недостатки могут быть преодолены.

3.2. Гигантский магнитокалорический эффект при магнитоструктурном переходе

Проблеме изучения магнитокалорического эффекта в материалах с магнитоструктурным переходом посвящено большое количество работ. Наибольший интерес

вызывают сплавы на основе Gd(SiGe), (MnFe)(PAs) и La-Fe-Si [55]. Гигантский магнитокалорический эффект, который в них наблюдается, обусловлен магнитоструктурным переходом. Он протекает при температуре, которая определяется составом и может быть близка к комнатной температуре. Такая возможность открывает перспективы создания рефрижераторов, работающих при комнатной температуре, для широкого применения в промышленности и в быту. Сплавы Гейслера представляют собой особенный интерес, поскольку они экологичны, не содержат ядовитых и дорогих редкоземельных металлов.

В сплавах Ni-Mn-Ga со связанным магнитоструктурным переходом магнитокалорический эффект наиболее детально исследовался для состава $\text{Ni}_{2,19}\text{Mn}_{0,81}\text{Ga}$ [56–59]. Наряду с использованием наиболее распространенного метода определения магнитокалорического эффекта по результатам измерений изотермических кривых намагничивания, для этого состава проводились также прямые измерения адиабатического изменения температуры приложении магнитного поля [58, 59]. Экспериментальные зависимости $\Delta S(T)$, определенные из прямых измерений, показаны на рис. 5. Кривые имеют два острых пика при значениях температуры 338 и 344 К. В магнитном поле 2,6 Тл наибольшее изменение энтропии составляет 9 Дж $\text{kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ при включении поля при температуре 338 К и 11 Дж $\text{kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ при выключении поля при температуре 344 К. Полученные значения магнитокалорического эффекта (около 10 Дж $\text{kg}^{-1} \text{K}^{-1}$) близки к наилучшим, наблюдаемым при комнатной температуре для других известных материалов с гигантским магнитокалорическим эффектом [55]. Результаты вычисления на основе теории, описанной в [57, 60, 61], дают кривые, хорошо согласующиеся с результатами экспериментов (см. рис. 5).

Гигантский магнитокалорический эффект наблюдался, кроме сплавов Ni-Mn-Ga, также в Ni-Mn-Sn [62]. Отметим, что в последних сплавах ΔS имеет положительный знак. Это обусловлено тем, что структурный переход происходит из аустенитной ферромагнитной

фазы в мартенситную фазу с доминирующим антиферромагнитным обменом.

4. Прикладные возможности функциональных материалов на основе ферромагнитных сплавов с эффектом памяти формы

Открытие в 1996 г. в монокристаллах сплавов Ni-Mn-Ga эффекта гигантских деформаций за счет перестройки мартенситных вариантов магнитным полем [1] привлекло большое внимание. Всего через несколько лет на рынке появились коммерческие образцы актиоаторов на его основе [63]. Итог десятилетней работы над повышением предельно достижимых параметров сплавов Ni-Mn-Ga следующий: возможные предельные деформации (сжатие – растяжение) — до 9,5 % [53], преодолеваемое противодействующее механическое напряжение — 2 МПа [52], минимальное время отклика — 150 мкс [54]. Коммерческие актиоаторы, производимые фирмой "Adaptamat Inc.", защищенные патентами [64, 65], обеспечивают следующие характеристики: перемещение исполнительного элемента — до 5 мм, частота — до 1000 Гц, сила — до 1000 Н [63]. Эта технология дорогостоящая и сложная ввиду необходимости использования совершенных монокристаллов, однако нельзя отрицать ее перспективности, например, в технике гидроакустических преобразователей.

Очевидно, что прикладной потенциал новых материалов этим не исчерпывается. Большой интерес вызывает возможность управления формой и размерами ферромагнетиков, обладающих памятью формы, за счет магнитоиндукционного мартенситного перехода [47, 48]. При работе по этому механизму предварительно натренированный на двухсторонний эффект памяти формы исполнительный механизм может изменять свою форму под действием магнитного поля при постоянной температуре произвольным образом — изгибаться, скручиваться, растягиваться и т.д. Эти свойства могут найти применения в электронике, микро- и наномеханике, а также в медицине.

Активные элементы ферромагнетиков с памятью формы обладают свойством менять свою магнитную восприимчивость при мартенситном переходе, а значит, и при псевдопластической деформации. В устройствах, подобных описанному в [66], магнитное состояние самого актиоатора служит и причиной, и индикатором его механического состояния. Следовательно, такое устройство сочетает функциональные возможности сенсора и актиоатора.

Недавно предложен новый принцип создания обратимых изгибных деформаций, использующий применение слоистых композитов на основе ферромагнитных или неферромагнитных материалов с эффектом памяти формы. Этот принцип аналогичен действию биметаллической или бимагнитострикционной пластины, но достигаемые обратимые изгибные деформации могут быть, в принципе, на 1–3 порядка выше. На рисунке 6 показан макет композита, изгиб которого управляется разогревом.

Работа поддержана грантами РФФИ (№№ 04-02-81058-Бел, 05-02-19935-ЯФ, 05-08-50341, 06-02-16266, 06-02-16984), грантами Президента Российской Федерации (№№ НШ-8269.2006.2, МК-5658.2006.2), грантом Минобразования РФ и CRDF Y2-P-05-19 и грантом Мини-

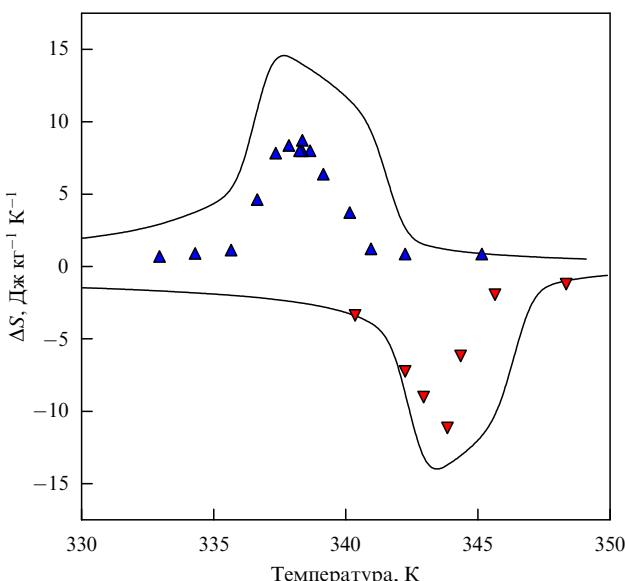


Рис. 5. Прямые измерения магнитокалорического эффекта в сплаве $\text{Ni}_{2,19}\text{Mn}_{0,81}\text{Ga}$ в поле 2,6 Тл. Сплошные кривые — теория [59].

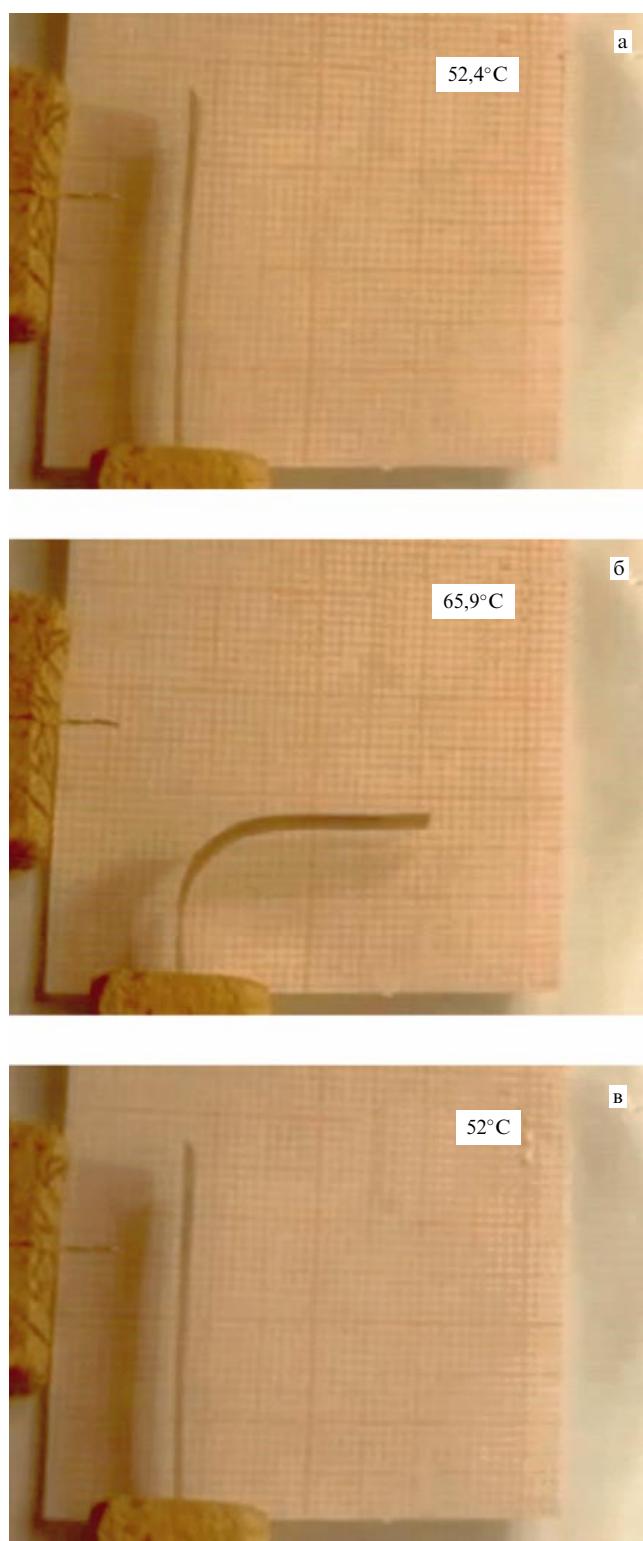


Рис. 6. Изменение формы биметаллического композита на основе сплава с эффектом памяти формы: (а) в низкотемпературной фазе; (б) при нагреве выше температуры мартенситного превращения; (в) при охлаждении в низкотемпературную fazу.

стерства экономического развития Челябинской области.

Список литературы

1. Ullakko K et al. *Appl. Phys. Lett.* **69** 1966 (1996)
2. Васильев А Н и др. УФН **173** 577 (2003)
3. Fradkin M A *Phys. Rev. B* **50** 16326 (1994)
4. Изюмов Ю А, Сыромятников В Н *Фазовые переходы и симметрия кристаллов* (М.: Наука, 1984)
5. Krumhansl J A, Gooding R J *Phys. Rev. B* **39** 3047 (1989)
6. Gooding R J, Krumhansl J A *Phys. Rev. B* **38** 1695 (1988)
7. Бучельников В Д и др. *ЖЭТФ* **119** 1166 (2001)
8. Buchelnikov V D et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **290–291** 854 (2005)
9. Tickle R, James R D *J. Magn. Magn. Mater.* **195** 627 (1999)
10. Shanina B D et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **237** 309 (2001)
11. Buchelnikov V et al. *Int. J. Appl. Electromagn. Mech.* **12** 19 (2000)
12. Бучельников В Д и др. *ЖЭТФ* **119** 1166 (2001)
13. Zayak A T, Buchelnikov V D, Entel P *Phase Trans.* **75** 243 (2002)
14. Khovailo V V et al. *Phys. Rev. B* **72** 224408 (2005)
15. Vasil'ev A N et al. *Phys. Rev. B* **59** 1113 (1999)
16. Khovailo V V et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 9655 (2001)
17. Buchelnikov V D, Khovailo V V, Takagi T *J. Magn. Magn. Mater.* **300** e459 (2006)
18. Chernenko V A *Scripta Mater.* **40** 523 (1999)
19. Webster P J et al. *Philos. Mag. B* **49** 295 (1984)
20. Watson R E, Weinert M, in *Solid State Physics* Vol. 56 (Eds H Ehrenreich, F Spaepen) (New York: Academic Press, 2001) p. 1
21. Lanska N et al. *J. Appl. Phys.* **95** 8074 (2004)
22. Jiang C et al. *Acta Mater.* **52** 2779 (2004)
23. Oikawa K et al. *Mater. Trans.* **42** 2472 (2001)
24. Oikawa K et al. *Appl. Phys. Lett.* **79** 3290 (2001)
25. Oikawa K et al. *Appl. Phys. Lett.* **81** 5201 (2002)
26. Oikawa K et al. *Mater. Trans.* **43** 2360 (2002)
27. Sutou Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **85** 4358 (2004)
28. Krenke T et al. *Phys. Rev. B* **72** 014412 (2005)
29. MacLaren J M *J. Appl. Phys.* **91** 7801 (2002)
30. Enkovaara J et al. *Phys. Rev. B* **67** 212405 (2003)
31. Khovailo V V et al. *Phys. Rev. B* **70** 174413 (2004)
32. Li J Q et al. *Solid State Commun.* **126** 323 (2003)
33. Murakami Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **82** 3695 (2003)
34. Oikawa K et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276** 2043 (2004)
35. Sutou Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **84** 1275 (2004)
36. Zheng H X et al. *J. Alloys Comp.* **385** 144 (2004)
37. Zheludev A et al. *Phys. Rev. B* **54** 15045 (1996)
38. Великохатный О И, Наумов И И *ФТТ* **41** 684 (1999)
39. Гусев А И, Ремпель А А *Нанокристаллические материалы* (М.: Физматлит, 2000)
40. Имашев Р Н и др. *Докл. РАН* **400** 333 (2005)
41. Imashev R N et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **17** 2129 (2005)
42. Имашев Р Н и др. *ФТТ* **47** 536 (2005)
43. Шарипов И З, Мулюков Р Р, Мулюков Х Я *ФММ* **95** (1) 47 (2003)
44. Kim K W et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276** 1176 (2004)
45. Kim K W et al. *J. Korean Phys. Soc.* **45** 28 (2004)
46. Кривоглаз М А, Садовский В Д *ФММ* **18** 502 (1964)
47. Cherechukin A A et al. *Phys. Lett. A* **291** 175 (2001)
48. Дикштейн И Е и др. *Письма в ЖЭТФ* **72** 536 (2000)
49. Takagi T et al. *Int. J. Appl. Electromagn. Mech.* **16** 173 (2002)
50. Kainuma R et al. *Nature* **439** 957 (2006)
51. Ullakko K *J. Mater. Eng. Perform.* **5** 405 (1996)
52. Murray S J et al. *Appl. Phys. Lett.* **77** 886 (2000)
53. Sozinov A et al. *Appl. Phys. Lett.* **80** 1746 (2002)
54. Marioni M A, O'Handley R C, Allen S M *Appl. Phys. Lett.* **83** 3966 (2003)
55. Gschneidner K A (Jr), Pecharsky V K, Tsokol A O *Rep. Prog. Phys.* **68** 1479 (2005)
56. Paretli L et al. *Eur. Phys. J. B* **32** 303 (2003)
57. Aliev A et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276** 2040 (2004)
58. Aliev A M et al., in *Proc. of the First IIR Intern. Conf. on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Montreux, Switzerland, 27–30 September 2005*, p. 135
59. Buchelnikov V D et al. *Int. J. Appl. Electromagn. Mech.* (in press)
60. Buchelnikov V D, Bosko S I *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259** 497 (2003)
61. Bosko S I, Buchelnikov V D, Takagi T *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276** 2102 (2004)
62. Krenke T et al. *Nature Mater.* **4** 450 (2005)
63. AdaptaMat, <http://www.adaptamat.com/>
64. O'Handley R C, Ullakko K M, US Patent No. 5958154 (September 28, 1999)
65. Ullakko K M, US Patent No. 6157101 (December 5, 2000)
66. Kohl M et al. *Sensors Actuators A* **114** 445 (2004)