

PACS numbers: 61.50.Lt, 71.15.Nc, 75.10.Dg, 75.30.Et, 75.50.Lk, 75.50.Ww

Ефекти «орбітального скла». 2. Твердість. Квантова теорія. Групи Галуа

О. І. Міцек, В. М. Пушкар

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

Твердість (MH) розраховується у представленні багатоелектронних операторних співорів як фазовий перехід з утворенням «орбітального скла». Тиск індентора P_J долає (внутрішні) сили зв'язку E_{el} (зонні, ковалентні або ін.). Енергія «орбітального скла» E_{OG} виявляється найбільшою в дорогоцінних каміннях і металах ($P_{MH} \approx E_{OG} \gg E_{el}$). Магнетне поле B^z під час переходу разом з деформацією u_{33} вибудовує сегрегацію із $L_r||0z$ — групи Галуа G_{33} . У великих полях $B^z > B_{cr}$ доменні стінки L_r^z вироджуються в не-симетричні фази (вуглець аморфний) — дефекти кристалу діаманту.

Ключові слова: «орбітальне скло», квантування твердості, діамант, домени, групи Галуа.

Hardness (MH) is calculated by means of the method of many-electron operator spinors as phase transition with formation of 'orbital glass'. Indenter pressure P_J overcomes (internal) binding forces E_{el} (band, covalent ones, etc.). 'Orbital glass' energy E_{OG} is the largest in precious stones and metals ($P_{MH} \approx E_{OG} \gg E_{el}$). Magnetic field B^z under transition, side by side with deformation u_{33} , draws up segregation $L_r||0z$ —Galois group G_{33} . In large fields $B^z > B_{cr}$, domain walls L_r^z degenerate into asymmetrical phases (amorphous carbon). These are defects of diamond crystal.

Key words: 'orbital glass', hardness quantization, diamond, domains, Galois groups.

Corresponding author: Oleksandr Ivanovych Mitsek
E-mail: amitsek@gmail.com

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, 'Orbital Glass' Effects. 2. Hardness. Quantum Theory. Galois Groups, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 6: 717–722 (2023) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.45.06.0717](https://doi.org/10.15407/mfint.45.06.0717)

(Отримано 12 січня 2023 р.; остаточн. варіант — 30 березня 2023 р.)

1. ВСТУП

Найважливіша якісна характеристика матеріалу — твердість — є мікровластивістю; вона створюється самоорганізацією йонів та їхніх електронних взаємодій. Деталі ковалентних взаємодій H^{cov} створюють цю самоорганізацію. На яскравому прикладі дорогоцінних металів (Au, Ag, Pt) і каменів (діямант, смарагд) очевидною є сегрегація орбітальних моментів йонів L_r [1]. Відомі фазові переходи (графіт–діямант і т.п.) створюють йонну ґратницю сегрегацією L_r сусідніх йонів. Це — прояв ковалентних зв'язків $H^{\text{cov}}(L_r)$. Система зв'язків йонів $\Gamma(L_r-L_{r+p})$ як пар $(L_r \downarrow \uparrow L_{r+p})$ сегрегує U^{238} як орбітальне скло — як групу Ґалуа G^{zz} . Змінюється також тип ґратниці [1, 2]. Зразок U^{238} перетворюється в орбітальне скло. В стопах U–Co і т.п. це виявляється за зміною феромагнетних властивостей (феромагнетна анізотропія та ін.) [3]. Вводимо домени орбітального скла: узагальнюємо групи Ґалуа G^{zz} , G^{zx} і т.п. Для переводу багатодоменого діяманту в однодомений (дорогоцінний камінь) необхідне термомеханічне оброблення в магнетному полі B^z .

2. ТИСК P , КВАНТУВАННЯ ТВЕРДОСТИ

Тиск P створює заглиблення U . За зовнішнього $P = \text{const}$ заглиблення $U(P)$ характеризує твердість. Розміри U_r залежать від елементарних збуджень. Механічний відгук металу на тиск індентора P описується хвильовими рівняннями для газу фононів із зміщенням $x(t)$:

$$(m/2)(dx/dt)^2 = \sigma + P/c, \quad (2.1)$$

де c — швидкість звуку. Права частина його, крім внутрішніх сил (зв'язку) σ , містить також тиск індентора P . Сили зв'язку містять йонні зв'язки (ферміони) і ковалентні $\Gamma(r-r')$. Використовуємо представлення багатоелектронних операторних спінорів (БЕОС) [1] для ковалентних зв'язків, зокрема, з орбітальними частинами $3d$ -функцій. Величину твердості (для одиниць Мооса $MN < 10$) знаходимо з (2.1):

$$\sigma + P_{MN}/c = 0, \quad \sigma = \Sigma E_j < 0, \quad (2.2)$$

тобто індентор ($P_{MN} > 0$), створюючи заглиблення, долає внутрішні сили зв'язку.

Роль температури T шукаємо, включаючи фонони [4] та їх енер-

гію (ліва частина (2.1)). Залежність $P_{MH}(T)$ одержуємо, виражаючи $x(t)$ через швидкість звуку V_c :

$$V_c^2 = \sigma + P / c \quad (2.3)$$

для маси йона m_i . Кінетична енергія фононів

$$E_{\text{kin}} = (V_c k)^2 / 2m_i, \langle E \rangle = c_V T \quad (2.4)$$

виражається через тепломісткість $c_V(T)$. Усереднюючи (2.1), одержуємо для твердості:

$$P_{MH}(T) = P_{MH}(0) - P_T T, \quad P_T \sim c_V. \quad (2.5)$$

Твердість P_{MH} зменшується із зростанням T , що впливає на температуру топлення $T_L(P_{MH})$.

3. ДОРОГОЦІННІ МЕТАЛИ (ТА КАМІННЯ), ОРБИТАЛЬНЕ СКЛО

Величина твердості P_{MH} — одна з характеристик дорогоцінних матеріалів: металів (Au, Pt та ін.), каменів (діямантів та ін.) і т.п. Фазовий перехід графіт \rightarrow діамант під тиском — ознака зміни структури (ґратниці), тобто перебудова йонів. Не спостерігається атомове упорядкування, як і спінове.

Залишається, наприклад, сегреґація орбітальних моментів йонів (\mathbf{L}_r), тобто перехід в «орбітальне скло». Йони C^{11} (хвильова функція $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{L}_r)$) спарюються [1] (сполучені з енергією $\Gamma(r - r')$). Сусіди \mathbf{r} і $(\mathbf{r} + \mathbf{a})$ сегреґують ($\mathbf{L}_r \uparrow \downarrow \mathbf{L}_{r+a}$).

Сегреґація орбітальних моментів \mathbf{L}_r домени групи Ґалуа G_{33} (N_{33} елементів), за прикладом U^{238} [1], створюється парою $[\mathbf{L}_r^3(\uparrow), \mathbf{L}_{r+a}^3(\downarrow)]$. Пара моментів ($\mathbf{L}_r \uparrow \downarrow \mathbf{L}_{r+a}$) зв'язана ковалентною енергією

$$\Gamma_c = \Gamma(r - r') \cong (\Gamma / (r - r')) \exp k(r - r'), \quad N_3 = 2LNV(G_3). \quad (3.1)$$

Додаткова енергія зв'язку в фазі орбітального скла (діяманту та ін.):

$$\Delta\sigma(G_{33}) = \Gamma_c N_{33}. \quad (3.2)$$

Підставляючи (3.1), одержуємо доданок у праву частину (2.1):

$$\Delta\sigma(G_{33}) = \Gamma_0 V(G_{33}), \quad (3.2')$$

де $V(G_{33})$ — об'ємна доля групи G_{33} в зразку. Тоді

$$\Delta E = \Delta \sigma E_c(T), \quad E(T) = \Gamma_E(T) \cong \Gamma(0) - N(G_{33})c_V(T). \quad (3.3)$$

Поблизу переходу ($T \rightarrow T_G$) маємо:

$$E'|T - T_{OG}| = \Delta \sigma_T(T). \quad (3.3')$$

З (2.2) визначимо твердість через напруження індентора P_{MH} . Вводимо пружній модуль C_{33} .

Твердість

$$MH = P_{MH}/C_{33} = \sigma/cC_{33}. \quad (3.4)$$

Вуглець C^{11} (графіт) має внутрішню енергію (електронну) σ_0 , і його твердість

$$MH = \sigma_0/cC_{33}. \quad (3.5)$$

Після переходу графіт-діямант $\sigma_0 \rightarrow \sigma_0 + \Delta\sigma$, і твердість діаманту

$$MH = (\sigma_0 + \Delta\sigma)/cC_{33} \cong \Delta\sigma/cC_{33}, \quad (3.5')$$

тобто твердість $MH \cong 10$, що пояснює експеримент [5].

Висновок: утворення діаманту вимагає дифузії йонів C^{11} за нагрівання з наступним охолодженням до $T < T_{OG}$.

Для утворення орбітального скла виділяємо вісь Oz (C_3) $L_r^\alpha \rightarrow L_r^z \delta_{\alpha z}$ під дією напруження P_{zz} (або деформації u_{zz}). Магнетопружність

$$E_{me} = \lambda u_{33} L_3^2 \quad (3.6)$$

діє проти антиферомагнетної анізотропії

$$E_{AFMR} = -K \sum L_a^4, \quad K > 0. \quad (3.6')$$

Варіація сум (3.6) і (3.6') дає елемент групи G_{33} : $u_{33} = P_{33}/C_{33}$. Звідси

$$\langle (L_r^z)^2 \rangle = \lambda u_{33} / 2K = (\lambda / 2K) u_{33}. \quad (3.7)$$

Внутрішня енергія орбітального скла

$$\Delta \sigma_{33} \approx \Gamma_{33} N_{33} \langle L_3^2 \rangle = \lambda \sigma_{33} / 2KC_{33}. \quad (3.8)$$

Для однієї домени ($N_3 \cong N$)

$$\Delta \sigma_{33}(1) \cong \Gamma_{33} N \lambda \sigma_{33} / 2KC_{33}. \quad (3.9)$$

Енергія орбітального скла, згідно з (2.5), визначає твердість діаманту:

$$MH = \Delta\sigma_{33}/C_{33}. \quad (3.10)$$

Звідси можна зробити висновок, що утворення надтвердого діаманту йде у три етапи: 1) аморфізація (хаотизація) йонів C^{11} , 2) орієнтація орбітальних моментів магнетним полем B_z ($L_r \rightarrow L_r^z$) (\uparrow або \downarrow), 3) вистроювання елементів групи Галуа G_{33} ($L_r = L_r^z 1_r$ для $1_r = \uparrow$ або \downarrow). Ковалентні сили тепер дають сегрегацію N_3 елементів пар ($L\uparrow, L\downarrow$), $N_3 \rightarrow N$.

4. ДОМЕНИ В ДІЯМАНТІ

Групи Галуа G_{jj} ($L_r^{\uparrow}, L_r^{\downarrow}$) ($j = x, y, z$) виділяють домени (i, j). Для кубічної ґратниці (діаманту) рівномірні G_{jj} . Вони утворюються поблизу жерла вулкану після $T \rightarrow T_{ог}$. Фазовий перехід (графіт-діамант) для $T < T_{ог}$, $B^z > B_0^z$ в критичному полі B^z , яке сегрегує фазовий перехід, створює домени групи G_{jj} (елементи $N_{jj} \sim N/3$). Межі між доменами рухомі. Включення поля B_j ($j = x, y, z = 1, 2, 3$) лави вулкану сприяє сегрегації G_{jj} . В однорідному полі ($B_3 = B^z$) сегрегує одна домена G_{33} .

Оброблення (техніка) багатодоменого діаманту (полем B^z і тиском u_{33}) утворює однодомений діамант. Перехідна доменна структура [6, 7] під час цього змінюється.

5. ВИСНОВКИ

1. На мові БЕОС твердість явно виражається через ковалентну взаємодію. Перехід у стан орбітального скла збільшує твердість.
2. Перехідні метали мають тому підвищену твердість. Вона збільшується з переходом в «орбітальне скло». Додається енергія сегрегації орбітальних моментів.
3. Твердість дорогоцінних металів (Ag, Pt та ін.) пов'язана з утворенням «орбітального скла».
4. Діамант (в стані однієї домени G_{33}) виникає під час переходу графіт-діамант за рахунок сегрегації орбітальних моментів. Для такого переходу важливі деформації u_{33} та магнетне поле B_z . Вони реалізуються під час виверження вулкану або землетрусу.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь, *Металлофиз. новейшие технол.*, **41**, № 9: 1127 (2019).

2. А. И. Мицек, В. Н. Пушкар, *Металлофиз. новейшие технол.*, **44**, № 2: 141 (2022).
3. А. И. Мицек, В. Н. Пушкар, *Металлофиз. новейшие технол.*, **42**, № 9: 1315 (2020).
4. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела* (Москва: Мир: 1979) (пер. з англ.).
5. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
6. А. И. Мицек, Н. П. Колмакова, П. Ф. Гайданский, *Физика твёрдого тела*, **11**, № 5: 1258 (1969).
7. А. И. Мицек, П. Ф. Гайданский, *ЖЭТФ*, **62**, № 6: 2252 (1972).

REFERENCES

1. O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 9: 1127 (2019) (in Russian).
2. O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 2: 141 (2022) (in Ukrainian).
3. O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 9: 1315 (2020) (in Russian).
4. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Fizika Tverdogo Tela* [Solid State Physics] (Moskva: Mir: 1979) (Russian translation).
5. S. V. Vonsovskiy, *Magnetizm* [Magnetism] (Moskva: Nauka: 1971) (in Russian).
6. A. I. Mitsek, N. P. Kolmakova, and P. F. Gaydanskiy, *Fizika Tverdogo Tela*, **11**, No. 5: 1258 (1969) (in Russian).
7. A. I. Mitsek and P. F. Gaydanskiy, *ZhETF*, **62**, No. 6: 2252 (1972) (in Russian).