ЛНУ ім. І. Франка
МОН України (2)

ІФКС НАН України,
м. Львів (2)

ННЦ ХФТІ НАН України,
м. Харків (3)

ІМФ НАН України,
м. Київ (1)

Керування властивостями матеріалів в екстремальних умовах та поблизу фазових переходів

ЦИКЛ РОБІТ НА ЗДОБУТТЯ ДЕРЖАВНОЇ ПРЕМІЇ УКРАЇНИ В ГАЛУЗІ НАУКИ ТА ТЕХНІКИ В 2020 р.
ВИСУНУТИЙ ВЧЕНОЮ РАДОЮ
ЛЬВІВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА 29.01.2020р.

ПУБЛІКАЦІЇ

- До циклу робіт включено 185 публікацій, серед яких 11 монографій (3 видані за кордоном), 2 огляди, 174 статті (164 - в англомовних журналах з імпакт-фактором).

- Загальна кількість посилань на публікації/h-індекс циклу робіт:
  - ✓ Web of Science – 2026/23,
  - ✓ Scopus – 2130/23,
  - ✓ Google Scholar – 2966/27.
- За тематикою циклу робіт захищено 6 докторських та 23 кандидатські дисертації.

УЧАСНИКИ-АВТОРИ ВІД ЛЬВОВА

- **Плевачук Юрій Олександрович, 1958р.н., д.ф.-м.н., с.н.с., начальник науково-дослідної частини (ЛНУ)**
- **Склярчук Василь Михайлович, 1959р.н., д.ф.-м.н., головний науковий співробітник (ЛНУ)**
- **Брик Тарас Михайлович, 1963р.н., д.ф.-м.н., с.н.с., заступник директора з наукової роботи (ІФКС)**
- **Козловський Михайло Павлович, 1952р.н. д.ф.-м.н., професор, головний науковий співробітник (ІФКС)**

УЧАСНИКИ-АВТОРИ ВІД ННЦ ХФТІ

- Пелетминський Олександр Сергійович , 1975 р.н., к.ф.-м.н., с.н.с., старший науковий співробітник
- Слюсаренко Юрій Вікторович , 1957 р.н., д.ф.-м.н., професор, академік НАНУ, начальник відділу
- Сотніков Андрій Геннадійович, 1983 р.н., к.ф.-м.н., с.д., старший науковий співробітник

УЧАСНИК-АВТОР ВІД ІМФ НАНУ

- Рудь Олександр Дмитрович, 1958 р.н., д.ф.-м.н., професор, завідувач відділу ІМФ НАНУ

Керування властивостями матеріалів в екстремальних умовах та поблизу фазових переходів

- Мета - опис та аналіз фазових станів, що виникають у середовищах за екстремальних умов і демонструють нові і незвичні властивості з точки зору здобуття нових знань про матеріали та можливості застосувань для створення якісно нових технологій майбутнього.
- Цикл робіт охоплює взаємодоповнююче дослідження різних за типом фазових перетворень у складних фізичних системах, у широких діапазонах керуючих параметрів, таких, як температура, тиск та зовнішнє поле.

Поєднано три основні способи пізнання фізичних явищ:

(i) мікроскопічні теорії, де властивості речовини визначаються аналітично на основі інформації про взаємодії між частинками;

(ii) методики першопринципного комп'ютерного моделювання, які дозволяють максимально враховувати різні типи взаємодій;

(iii) прецизійні експериментальні дослідження в екстремальних термодинамічних умовах, що сприяє практичному використанню здобутих результатів.

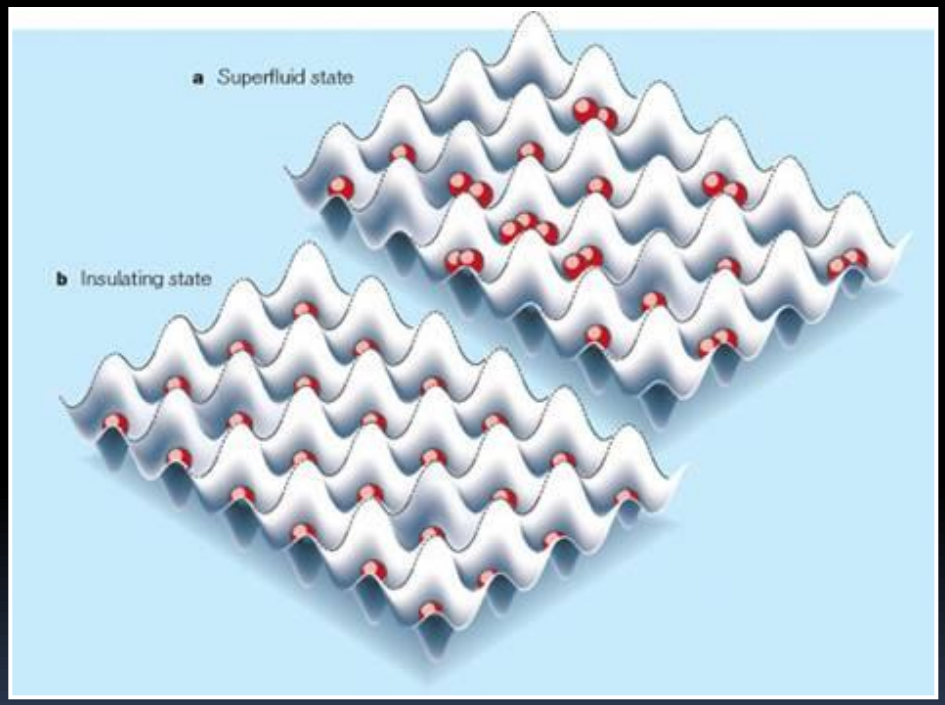
Керування властивостями матеріалів в екстремальних умовах та поблизу фазових переходів

Запропоновані та реалізовані авторами методики досліджень дозволили об’єднати низку вагомих результатів як фундаментального, так і прикладного характеру, що стосуються таких об’єктів досліджень, як магнітні системи, у тому числі високоспінові, системи, складені атомами лужних металів у широких діапазонах змін температур і тиску (від ультрахолодних парів до металів) та під впливом зовнішнього електромагнітного поля, системи на основі телуру і селену за різних температур і концентрацій, тощо.

Дослідження відкривають перспективи застосування здобутих результатів у металургії, приладо- та машинобудуванні, космічній техніці, при створені ряду нових композиційних матеріалів спеціального призначення: антифрикційних зносостійких, електротехнічних, магнітних; при розробці атомних лазерів, надчутливих оптичних перемикачів, пристроїв для фокусування й накопичення енергії в сонячних батареях за похмурої погоди, а також керування груповою швидкістю світла в бозе-конденсаті (аж до повної його зупинки!) за допомогою зовнішнього магнітного поля.

Теорія просторово-періодичних станів у бозе-ейнштейнівському конденсаті (БЕК)

- ✓ Передбачено й вивчено періодичні фази БЕК (аналог надплинного кристалу)



- A.S. Peletminskii, S.V. Peletminskii, and Yu.V. Slyusarenko, Laser Phys., 2002, Vol. 12, No.1 p. 162-185.
- A.S. Peletminskii, S.V. Peletminskii, and Yu.V. Slyusarenko, Theor. Math. Phys., 2000, Vol. 125, No.1, p. 1431-1452; doi: 10.1007/BF02551046.

Уповільнення світла

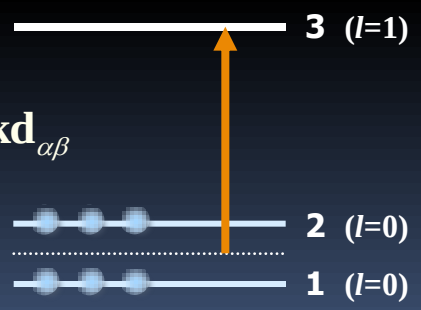
$$\epsilon^{-1}(\mathbf{k},\omega) = 1 + \frac{g}{2\pi^2 k^2}\sum_{\alpha\beta}\left|\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k})\right|^2 \frac{n_\alpha - n_\beta}{\omega - \Delta\varepsilon_{\beta\alpha} + i\gamma_{\beta\alpha}}$$

$$v_g = \frac{c}{n + \omega \cdot \partial n / \partial \omega}$$

$$n \approx \sqrt{\epsilon}$$

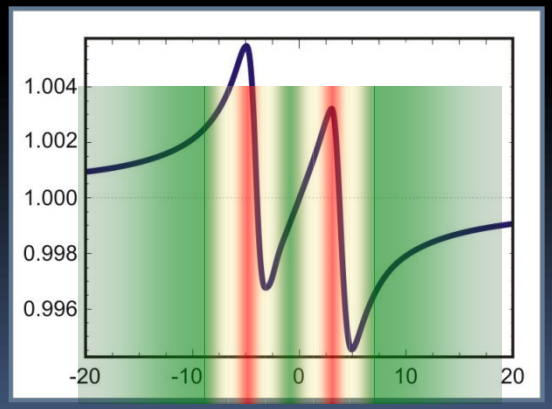
Світло може уповільнюватись в областях прозорості й сильної дисперсії (поблизу резонансів) до $v_g \sim 300\ м/с$

3-рівнева система

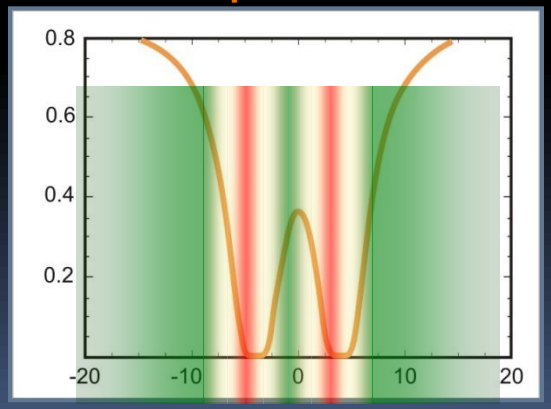


$$\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \approx i\mathbf{k}\mathbf{d}_{\alpha\beta}$$

показник заломлення

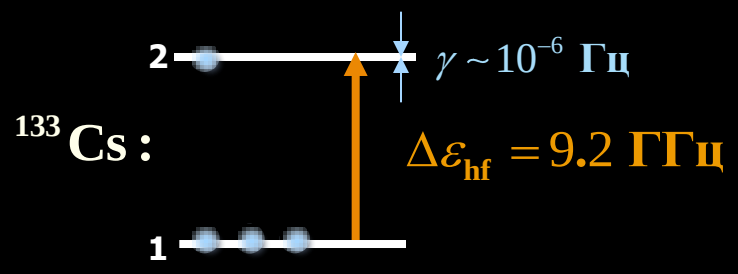


інтенсивність світла, що пройшло



- Yu. Slyusarenko and A. Sotnikov. Physical Review A **78**, 053622 (2008)

Уповільнення мікрохвиль

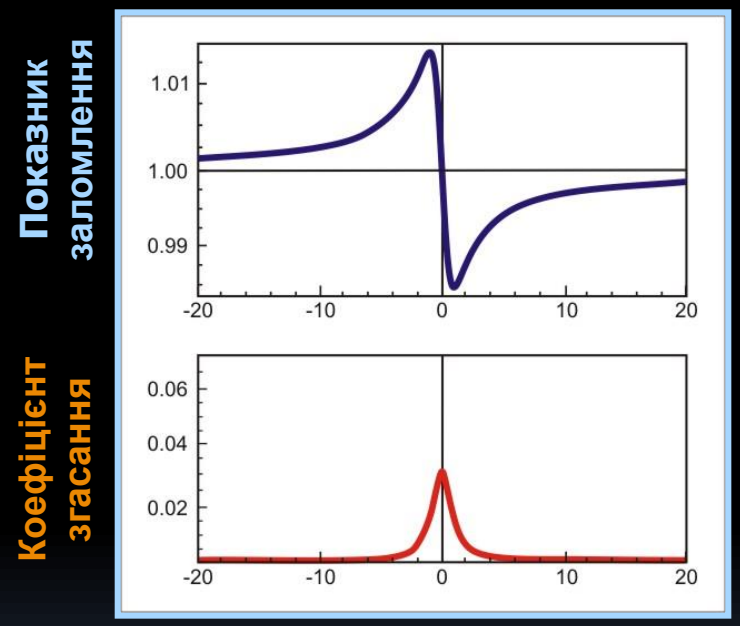


$$10^{-3}\ \text{см}^{-3} << |n_1 - n_2| << 10^{16}\ \text{см}^{-3}$$

Атоми цезію у стані БЕК з густиною $n_1 = 1.3 \cdot 10^{13}\ \text{см}^{-3}$

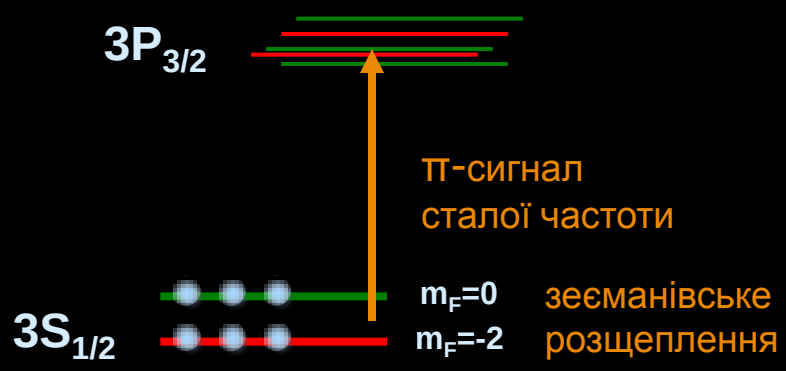
Групова швидкість сигналу:

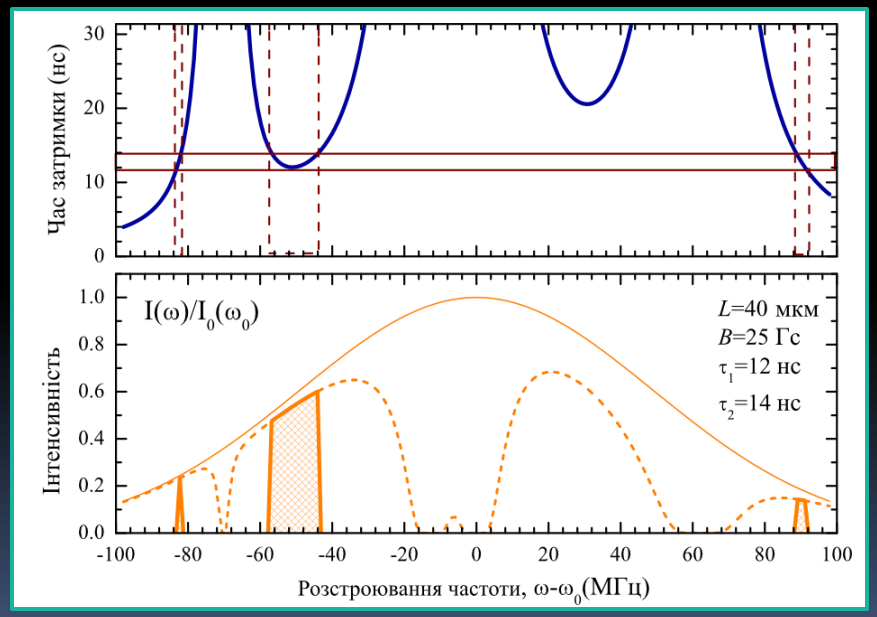
$v_g \approx 0,06$ см/сек

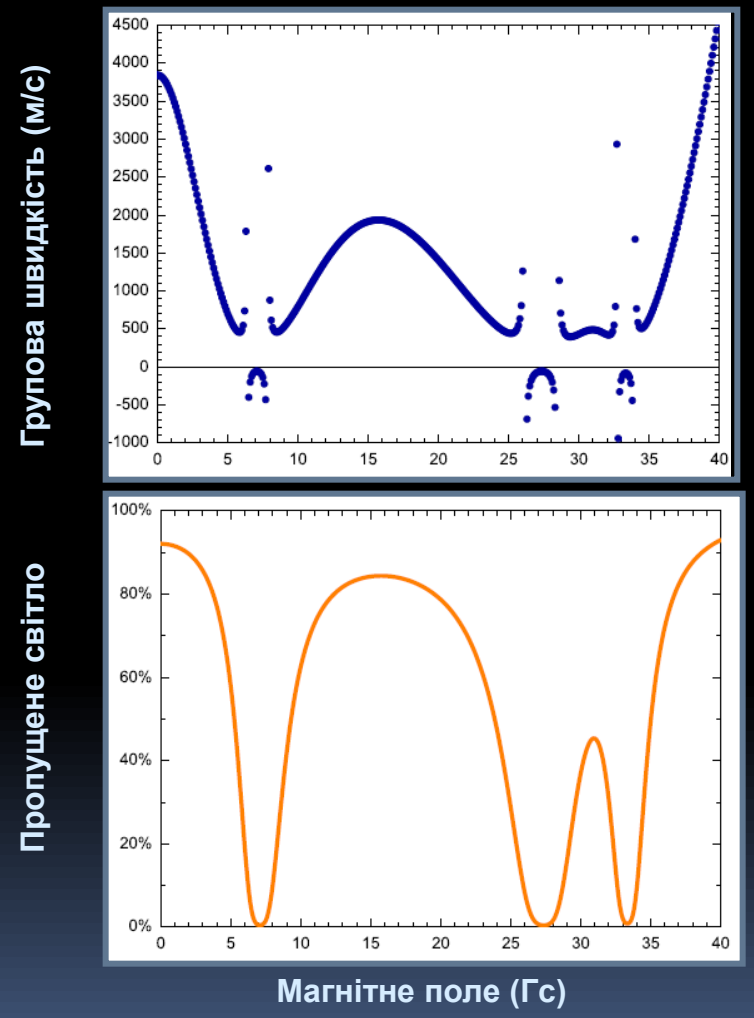


- **Yu.V. Slyusarenko, A.G. Sotnikov.**
  Journal of Low Temperature Physics 2008, V.150, N.3/4

Керування швидкістю світла магнітним полем та фільтрація сигналів

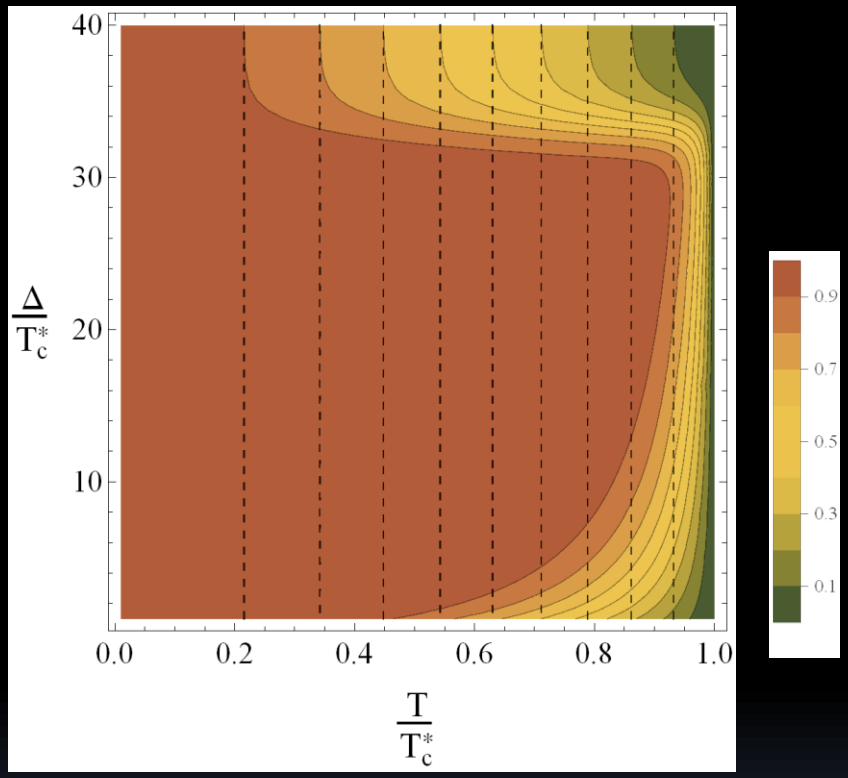






- Yu. Slyusarenko and A. Sotnikov. Phys. Lett. A, 2009, Vol. 373, p. 1392-1395.
- Yu.V. Slyusarenko, A.G. Sotnikov, Low Temperature Physics, 2010, V.36 p.671

Бозе-конденсація фотонів в атомарних ідеальних газах. Фракція фотонів у конденсаті



Густина атомарного БЕК

$$n^0_{\alpha_1}(T) \approx n\left\{1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right\},$$

$$T_c^* \approx T_c$$

$$n^0_{ph}(T) \approx n_{ph}\left\{1-\left(\frac{T}{T_c^*}\right)^{3/2}\exp\left[-\Delta\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_c^*}\right)\right]\right\}$$

Режим “лавинної” конденсації

- Yu. Slyusarenko, A. Kruchkov, Phys. Rev. A, 2013, Vol.88, No.5, 013615.
- N.P. Boychenko, Yu.V. Slyusarenko, Cond. Matter Phys., 2015, Vol. 18, 43002.

“Зупинене світло”

$$v_g \equiv \left(\frac{d\omega(k)}{dk} \right)_{k=0} = 0$$

Оскільки незначне пониження температури за критичне значення викликає “лавинну” конденсацію майже всіх фотонів, а групова швидкість дорівнює нулю для сконденсованих фотонів, то такий режим можна вважати “зупинкою світла”.

Передбачено режими формування інверсного заселення атомарних рівнів зниженням температури системи без застосування штучно індукованої прозорості.

Конденсат атомів і фотонів для “побутових потреб”

Уповільнення електромагнітних хвиль

Сигнал не спотворюється

(зменшується лише його інтенсивність)

- Нелінійна оптика: створення надчутливих оптичних перемикачів (завдяки невеликим потужностям лазерів)
- Збереження інформації (?)
- Чутливі детектори магнітних полів (групова швидкість сигналу сильно залежить від параметрів енергетичного спектру)
- Квантові комп’ютери (?)
- Фільтри електромагнітних сигналів

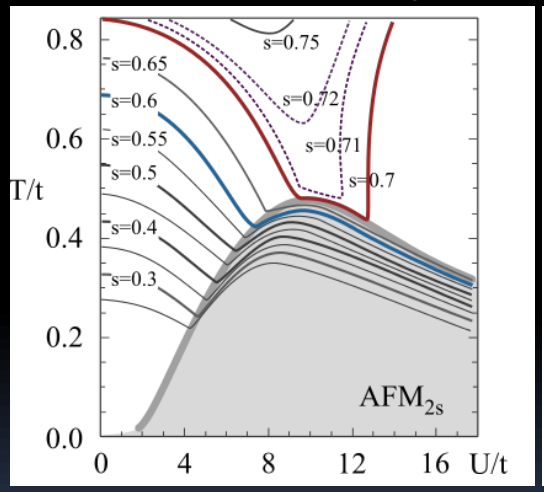
Зупинка електромагнітних хвиль

- Створення нових джерел для лазерів
- Фокусування й накопичення енергії в сонячних батареях за похмурої погоди

Квантовий магнетизм трикомпонентних ферміонних газів в оптичних ґратках

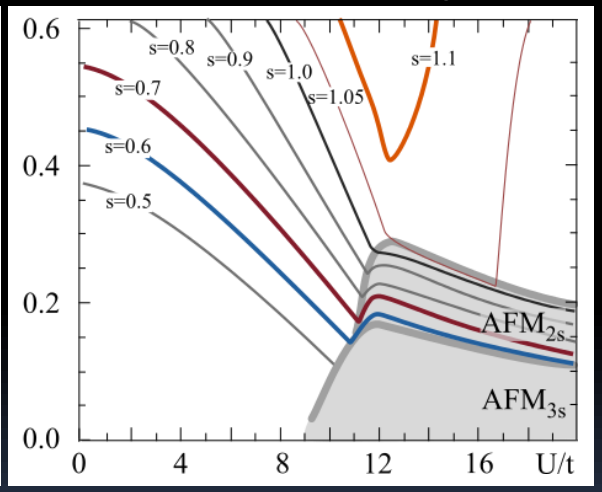
- ✓ Вперше отримано фазову діаграму магнітних впорядкованих станів;
- ✓ Детально досліджено термодинамічні характеристики фаз і переходів;
- ✓ Встановлено важливі переваги таких сумішей для експериментального досягнення впорядкування в оптичних ґратках (більш висока ентропія).

Двокомпонентна суміш



Магнетизм недосяжний при S>0.7Nk$_B$ (експер.)

Трикомпонентна суміш



Магнетизм досяжний при S>0.7Nk$_B$ (експер.)

Експеримент. отримання зразків

Використання у квантових комп'ютерах

Високотемпер. надпровідність

- ➢ A. Sotnikov, Physical Review A **92**, 023633 (2015).

Досліджені монотектичні системи є перспективними матеріалами для дрібнодисперсних сумішей

- ***Практичний інтерес***

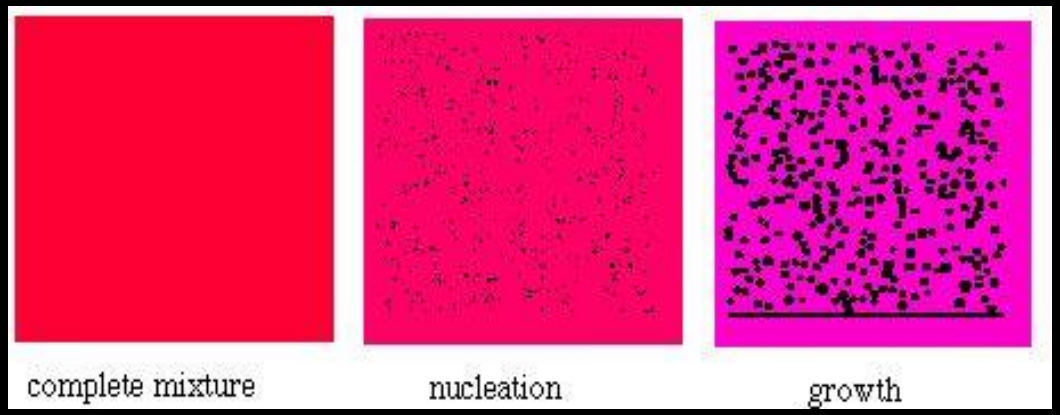
- Самозмащувальні підшипники (Cu-Sn-Pb, Al-Pb, Al-Bi, Al-Si-Pb, Al-Si-Bi)
- Композитні надпровідники (Cu-V)
- Гранульовані ГМО матеріали (гігантський магнетоопір) (Cu-Co)
- Виплавка срібла (процес Паркера) (Ag-Pb-Zn)
- Електричні вимикачі (Ni-Ag)

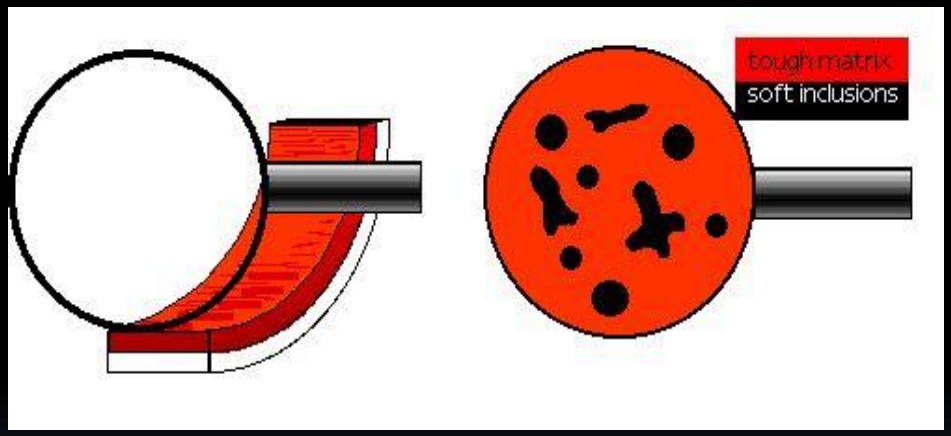
- ***Проблеми виготовлення:***

- Швидке розділення фаз
- Неможливість отримати дрібнодисперсну суміш для практичного застосування
- Високі температури

- ***Причини швидкого розшарування:***

- Седиментація, зумовлена ґравітацією
- Конвекція Маранґоні

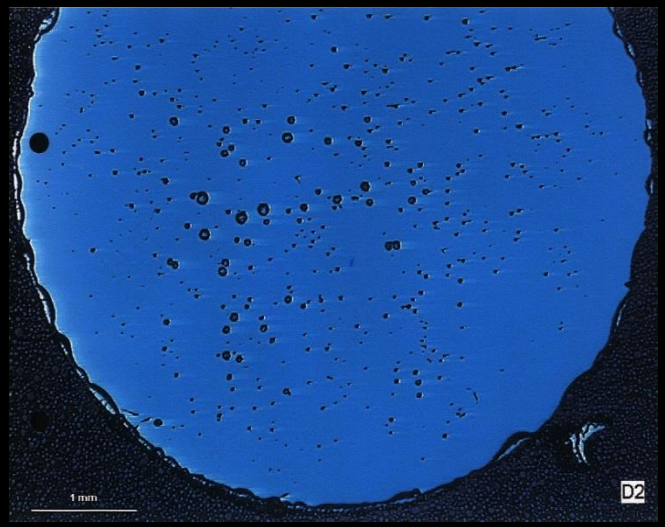




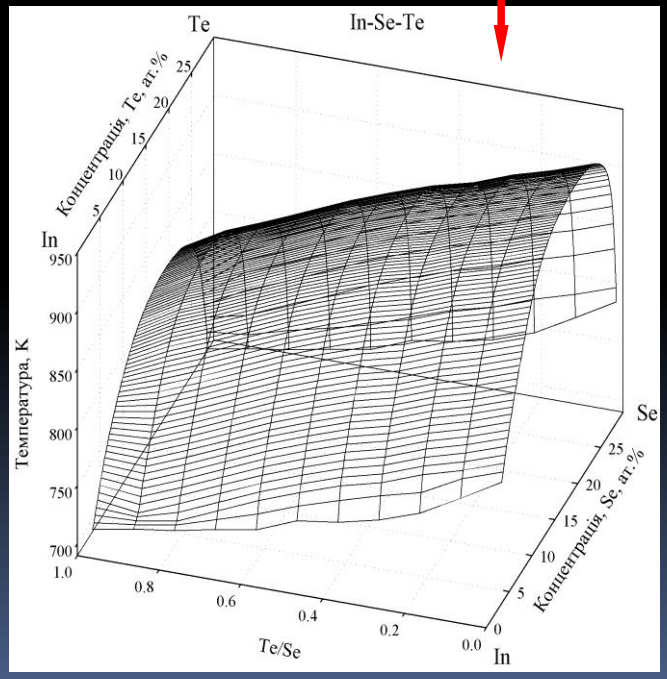
В умовах мікроґравітації вперше отримано важливу інформацію про вплив термокапілярної конвекції на процес розшарування у металевих розплавах. Досліджено формування дрібнодисперсної структури розплаву та розраховано густину потоку крапель однієї з фаз крізь матрицю іншої, а також досліджено часові і температурні залежності цього процесу.

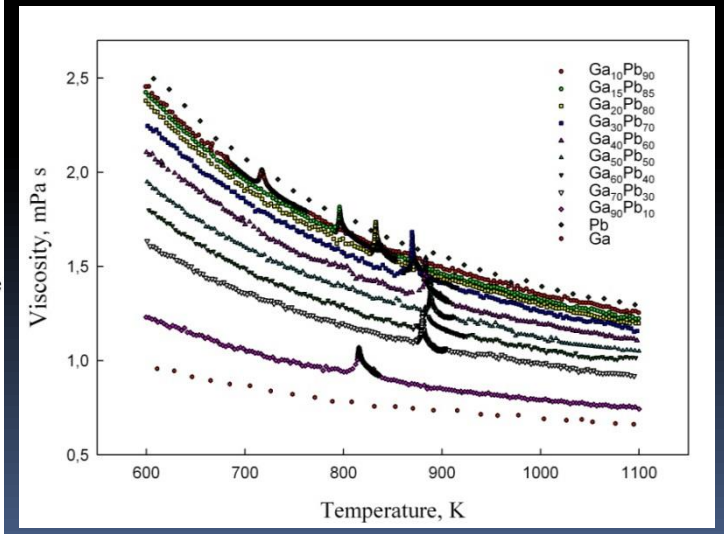
Дослідження критичних явищ в мототектичних системах в лабораторних умовах і в Космосі

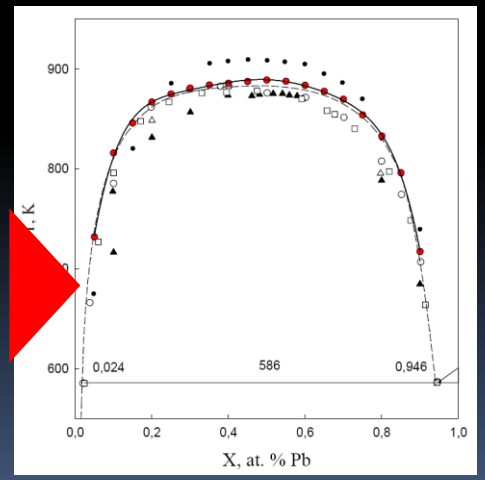
Конвекція Марангоні
Критичні параметри
Нуклеація



Визначення поверхонь поділу фаз рідина-рідина







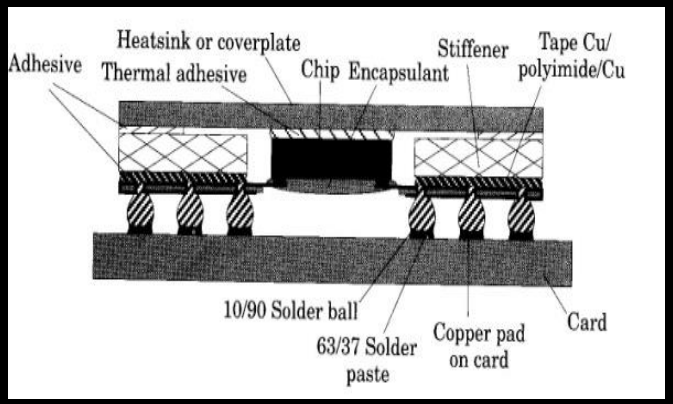
Визначення ліній бінодалі за вимірами електропровідності та в'язкості

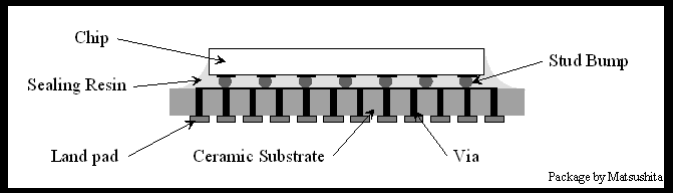
Нові матеріали для безсвинцевих припоїв

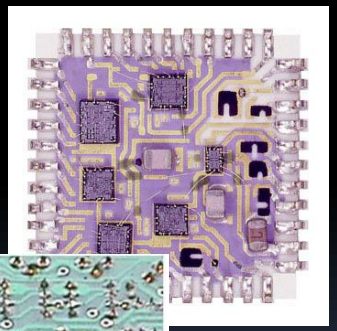
- Угода про асоціацію Україна-ЄС - шлях до економічної інтеграції, яка передбачає перехід на Європейські стандарти.

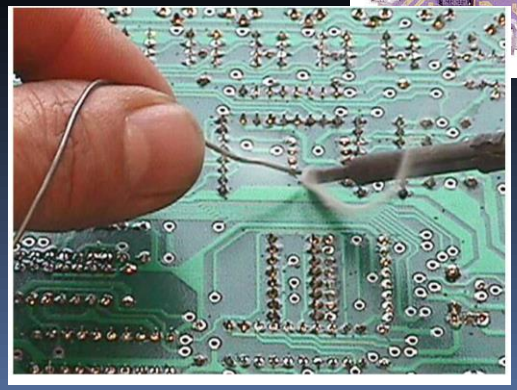
- Це означає, що, згідно з законодавством ЄС та Директивами ЄС, використання безсвинцевих припоїв замість традиційних Sn-Pb стане обов'язковим.

- Розгортання вітчизняного виробництва безсвинцевих припоїв може бути економічно вигіднішим, ніж імпорт закордонних аналогів.

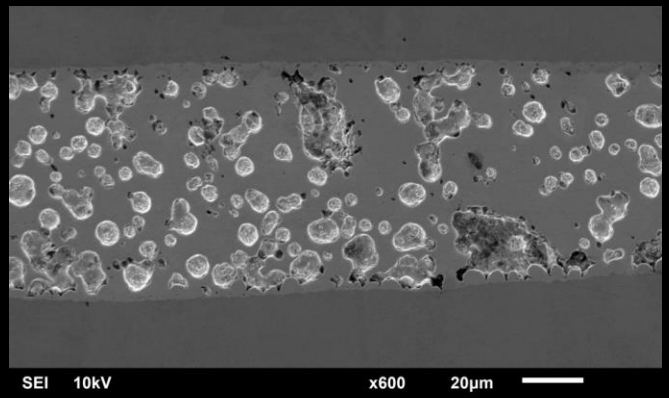








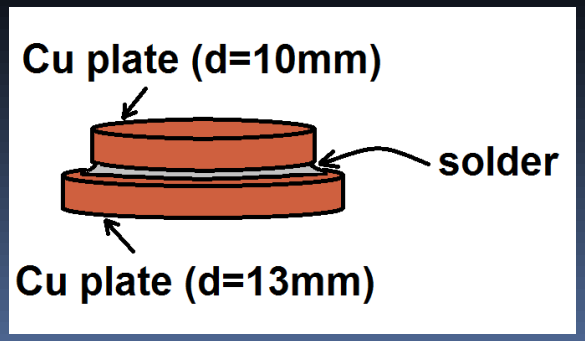
Модифікація наночастинками структурно-чутливих властивостей матеріалів для створення нових безсвинцевих припоїв

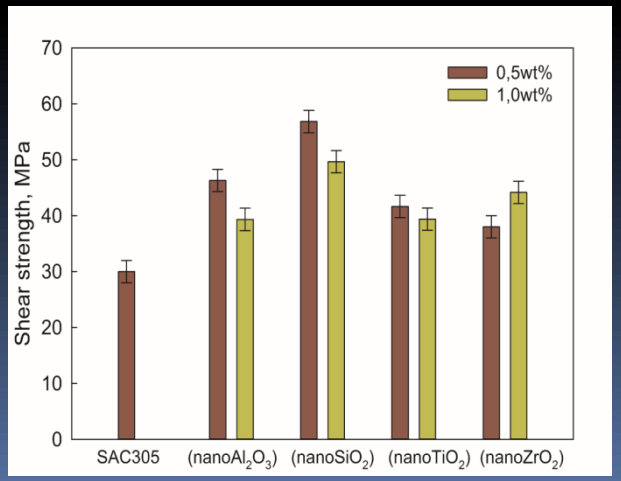


Мікроструктура (SEM) паяних з'єднань сплаву SAC305 з домішками наночастинок Al_2O_3

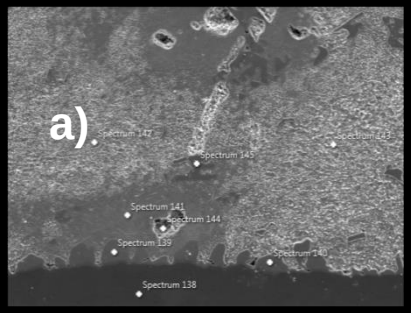
Суть, мета розробки: **Нові методи та технологічні процеси імплементації наночастинок у матеріали для нових безсвинцевих припоїв на основі Sn. Наночастинки стабілізують структуру припою, що під час кристалізації зазнає суттєвих модифікацій під зовнішніми впливами (електричні і магнітні поля, температурні градієнти, швидкості охолодження, вібрації), запобігають утворенню тріщин втомлюваності та розповзанню контактів, знижують зернистість, покращують змочування поверхні.**

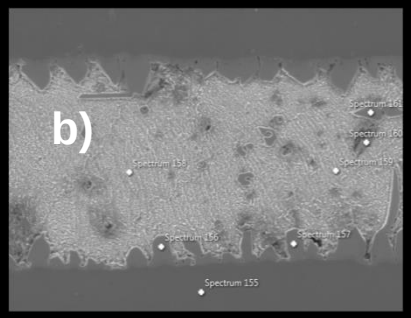
Інноваційний аспект. **Удосконалено технологію отримання припоїв у вигляді тонких стрічок товщиною 20-30 мкм методом швидкого загартування, що використано для паяних з'єднань великих поверхонь.**

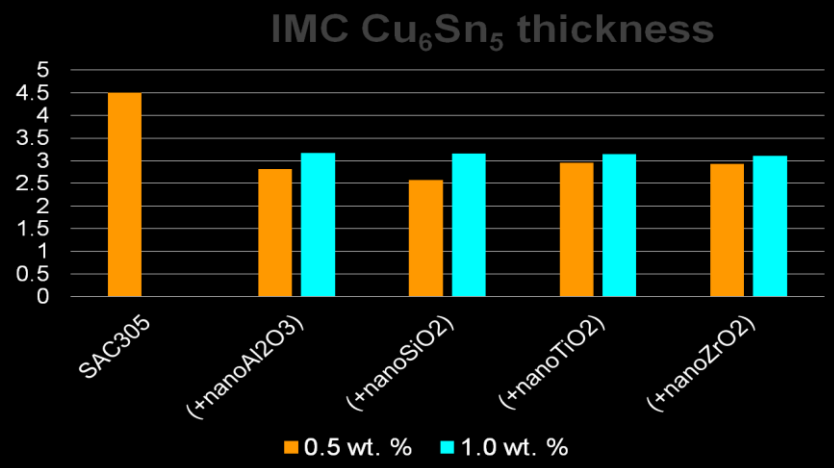




Морфологія і зростання міжфазового шару IMCS на межі припій / Cu



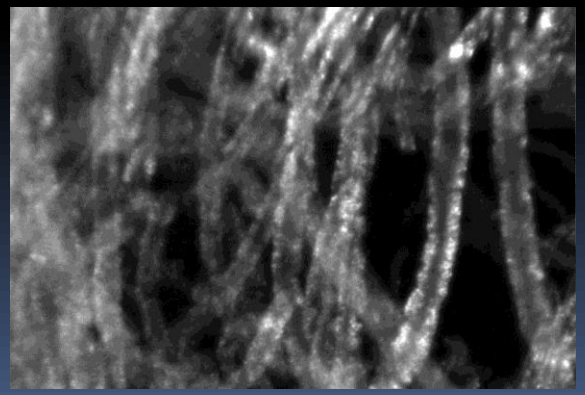




Зменшення шарів інтерметалідів

SEM мікрофотографії (a) SAC387 (b) (SAC387)99.9(nanoCo)0.1

Вплив вуглецевих нанотрубок на властивості безсвинцевих припоїв



Додавання вуглецевих нанотрубок :

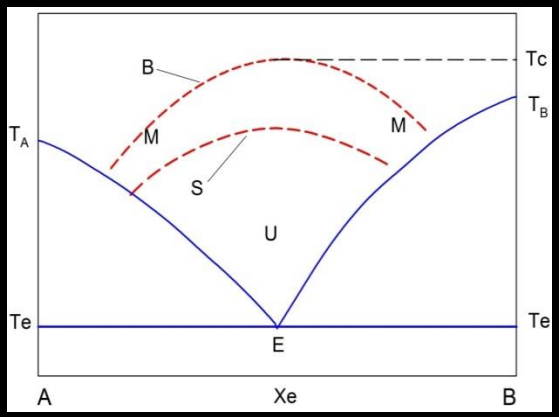
- покращує механічні властивості (міцність, опір зсуву, пластичність)
- покращує змочуваність припоєм поверхні
- не впливає на електричні характеристики
- запобігає утворенню інтерметалідів

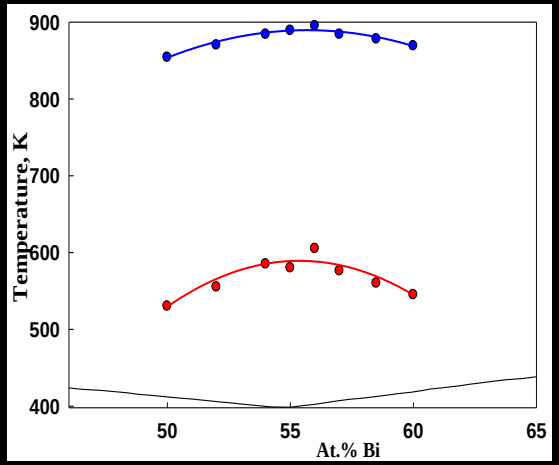
Наночастинки в безсвинцевих припоях - ключ до мініатюризації контактів електронних пристроїв

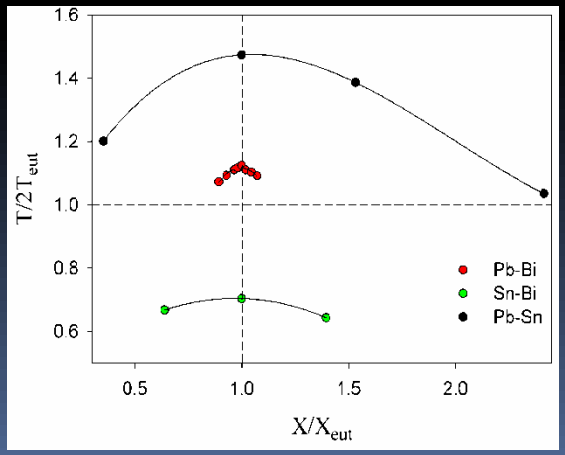
Модель процесу мікророзшарування

Метастабільна нерівноважна квазіевтектична структура в розплаві

ділянки з різною термодинамічною стабільністю, які, як і в монотектиках, розділені лініями спінодалі і бінодалі, і є аномальними флуктуаціями концентрації.







Доведено подібність систем з монотектиками та евтектиками щодо механізму розпаду фаз і кристалізації: системи не є розчинами, а двофазними системи високої диспергованості

- ✓**У монотектиках температурно-часові режими регулюють розміри частинок однієї фази в іншій, що приводить до макроскопічного розшарування.**
- ✓**В евтектичних системах, як окремий випадок систем з обмеженою розчинністю компонентів, розміри частин однієї з фаз, змінюючись за зміни температури, не досягають таких розмірів, як у монотектиках – седиментаційна стійкість зберігається до температури початку кристалізації.**

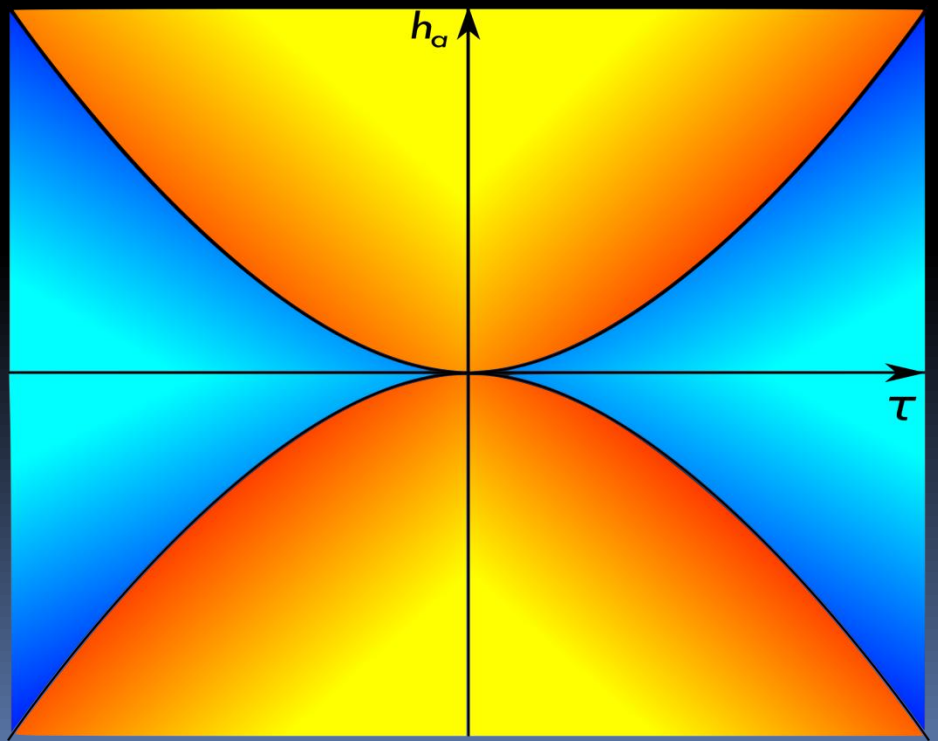
Вільна енергія моделі Ізінга в зовнішньому полі

$$F = F_a + F_s + F_h$$

$$F_a = -kTN\left(\ln chh - F_{02}h^2 + \gamma_0 + \gamma_1\tau + \gamma_2\tau^2\right)$$

$$F_s = -kTN\gamma_s\left(h_a^2 + h_c^2\right)^{\frac{d}{d+2}}$$

$$F_h = -kTN\left[e_0 h_a\left(h_a^2 + h_c^2\right)^{\frac{1}{2(d+2)}} - e_2\left(h_a^2 + h_c^2\right)^{\frac{d}{d+2}}\right]$$



Граничне значення поля

Kozlovskii M.P. Phase Transition (2007).

$$h_c = \tau_a^{\,p_0};\ p_0 = \ln E_1 / \ln E_2 = \delta\beta$$

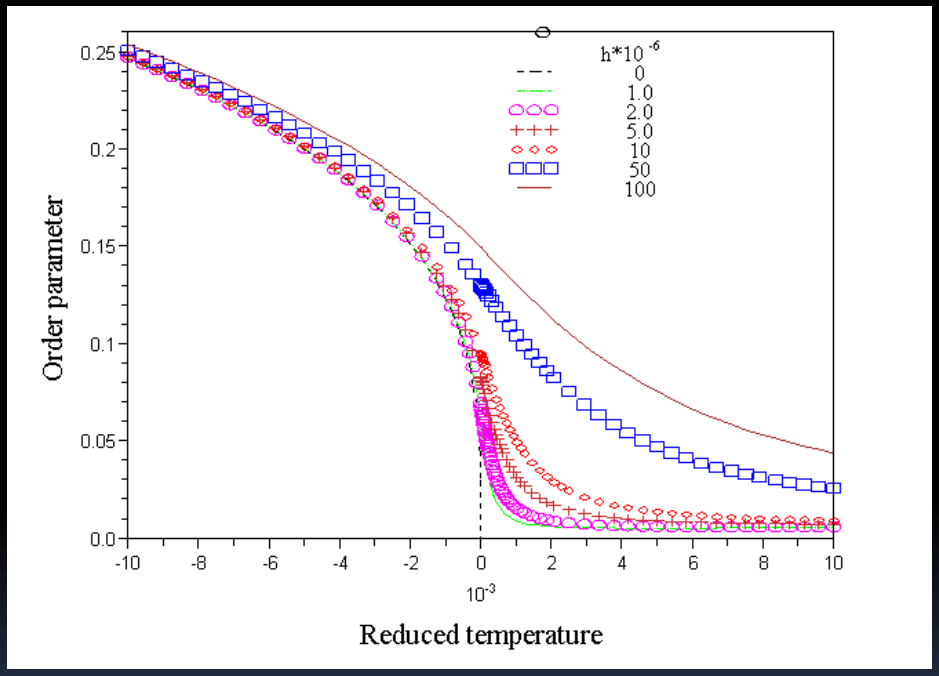
$$\tau_a = \tau\frac{c_{1k}}{f_0};\ \tau = \left(T - T_c\right)/T_c$$

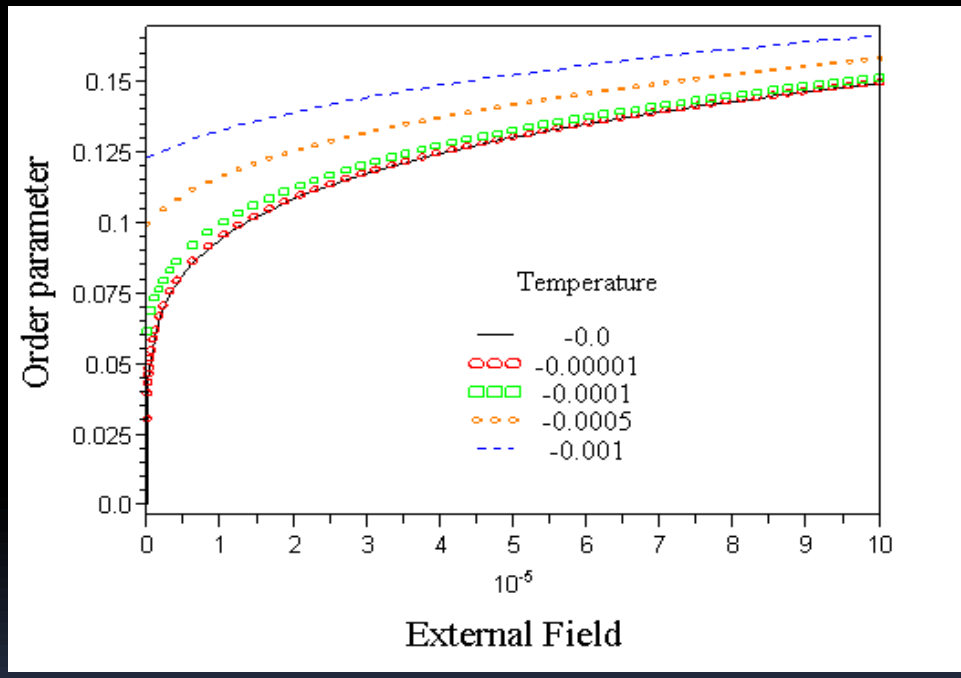
Температурна та польова поведінка параметра порядку

$$M = -\frac{1}{N}\left(\frac{dF}{d\mathcal{H}}\right)_T = \sigma_{00}(h_a + h_c)^{\frac{1}{\delta}}$$

- кросоверна форма рівняння стану

В граничних випадках

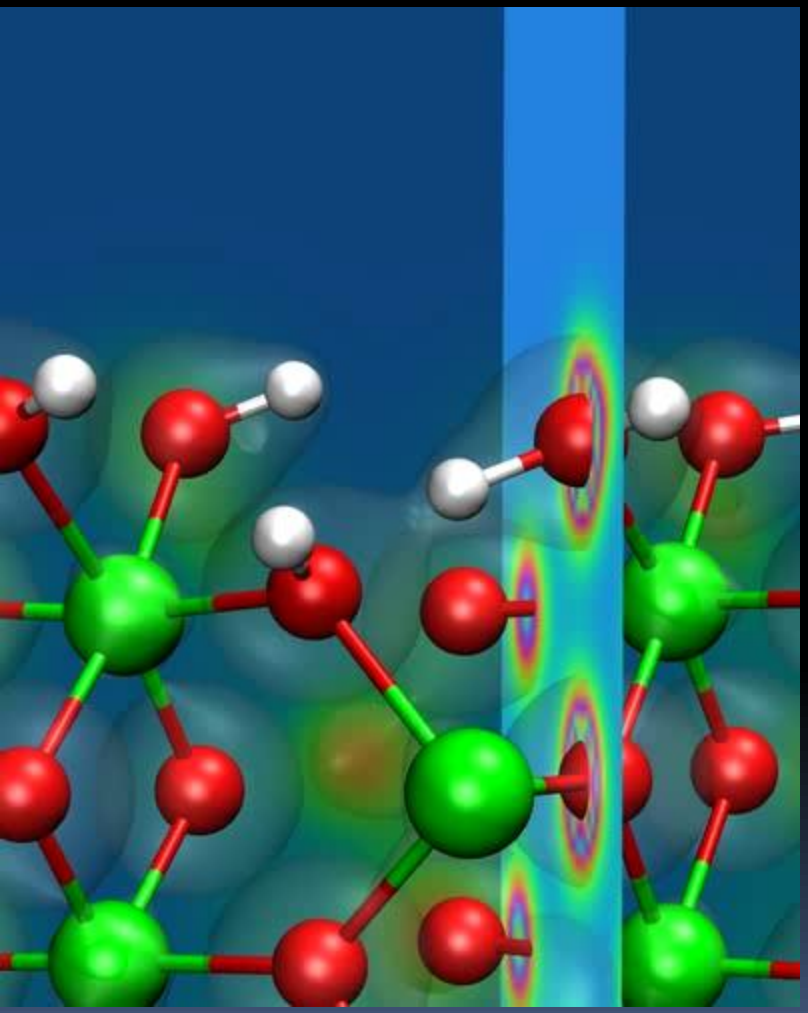




Параметр порядку системи як функція температури (зліва) при різних значеннях поля, і як функція поля (справа) для деяких значень температури

M.Kozlovskii, R.Romanik, JML, 2012

Ab initio моделювання конденсованих систем в екстремальних умовах



- Класичні рівняння руху для N іонів

$$m_i \vec{R}_i(t) = \vec{F}_i(t)$$

реальна маса іонів

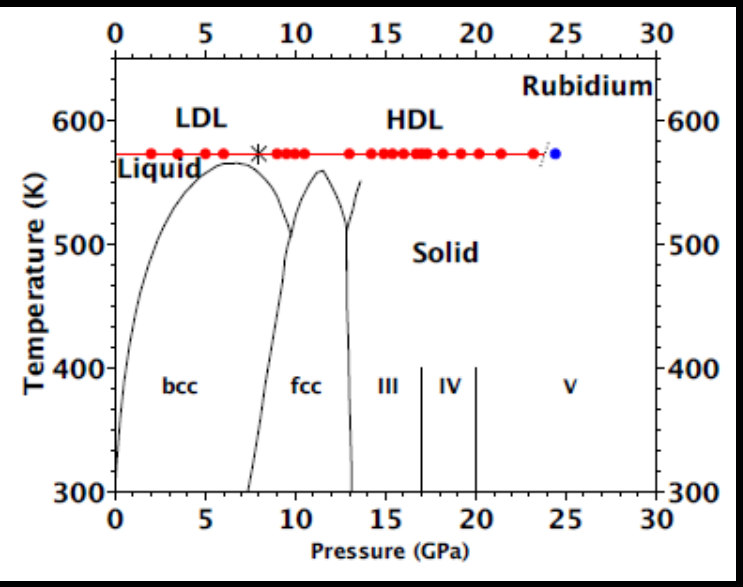
Сили Геллмана-Фейнмана, що діють на іони

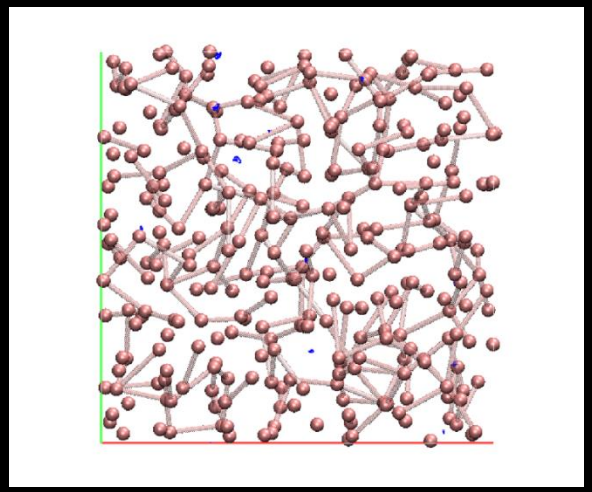
- На кожному часовому кроці розраховується Nz/2 власних функцій гамільтоніану Кона-Шема

$$H = -\frac{\nabla^2}{2} + W(\vec{r},\vec{r}\,') + \int d\vec{r}\,' \frac{\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} + \mu_{xc}(\vec{r},\vec{r}\,')$$

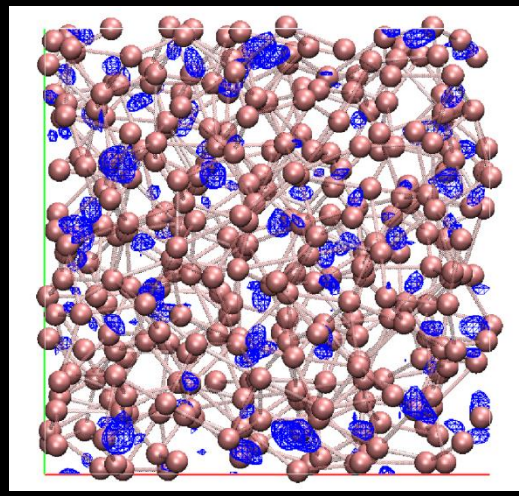
Обмінно-кореляційні ефекти при високих тисках повинні враховувати градієнтні поправки (GGA) : BLYP, PBE, PW91, ……

Розплав Rb: встановлено існування структурного перетворення при P~12 GPa





ELF, 1.2 GPa

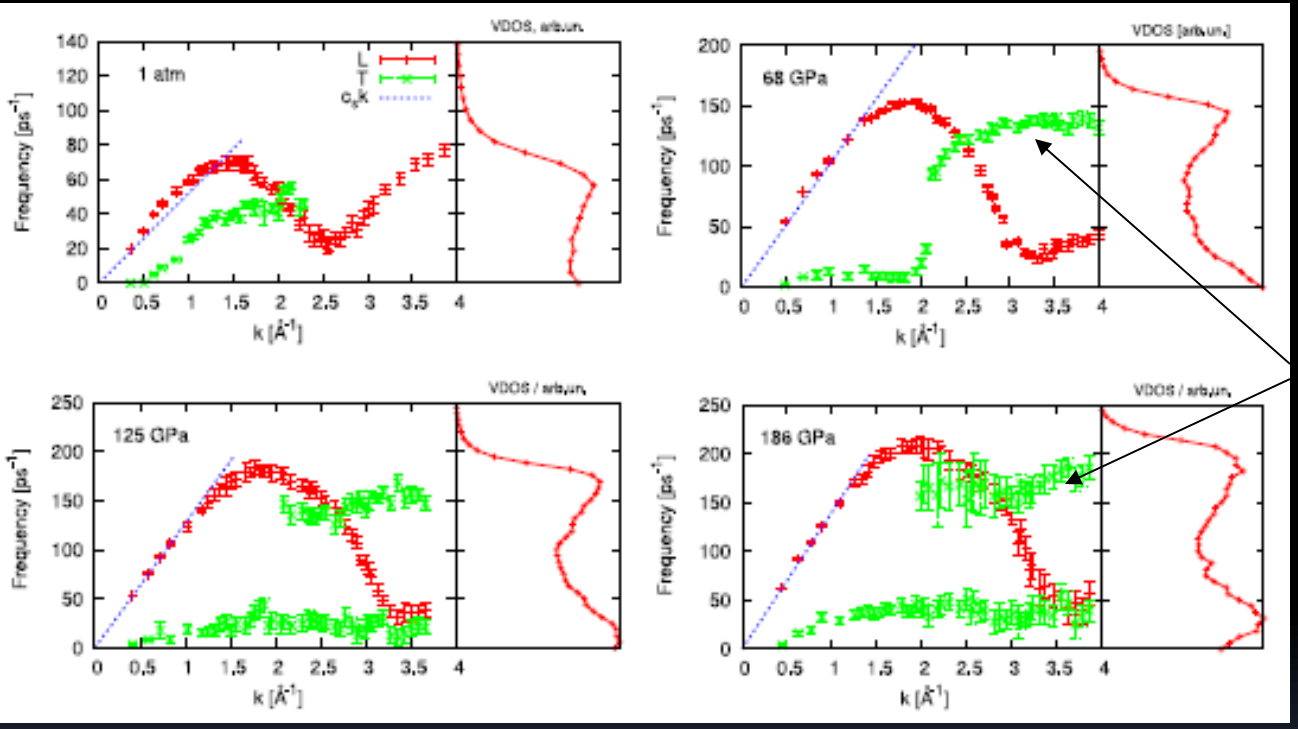


ELF, 27.4 GPa

Існування структурного переходу в розплаві Rb при тисках ~ 12 GPa встановлено з немонотонної поведінки структурних характеристик (парні функції розподілу та структурні фактори) та динамічних величин: дифузії та швидкості поширення звуку. Встановлено появу областей локалізації електронів (electron localization functions - ELF) при високих тисках в розплаві Rb (сині області між іонними остовами).

T.Bryk, S. DePanfilis, F.A.Gorelli, E.Gregoryanz, M.Krisch, G.Ruocco, M.Santoro, T.Scopigno, A.P.Seitsonen. Phys. Rev. Lett. V. 111, 077801 (2013)

Поява екзотичних поперечних мод в розплаві Li при високих тисках

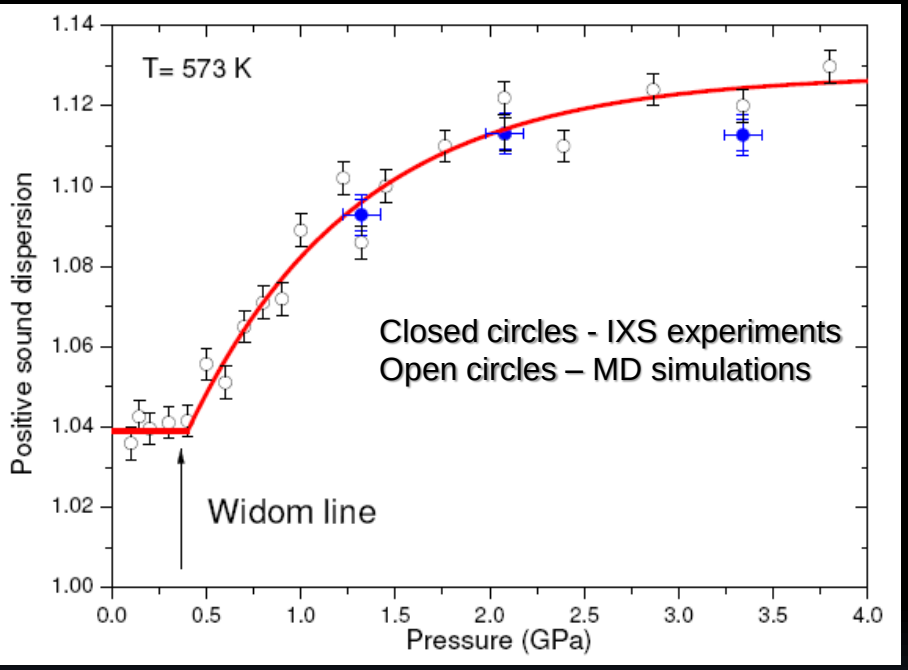


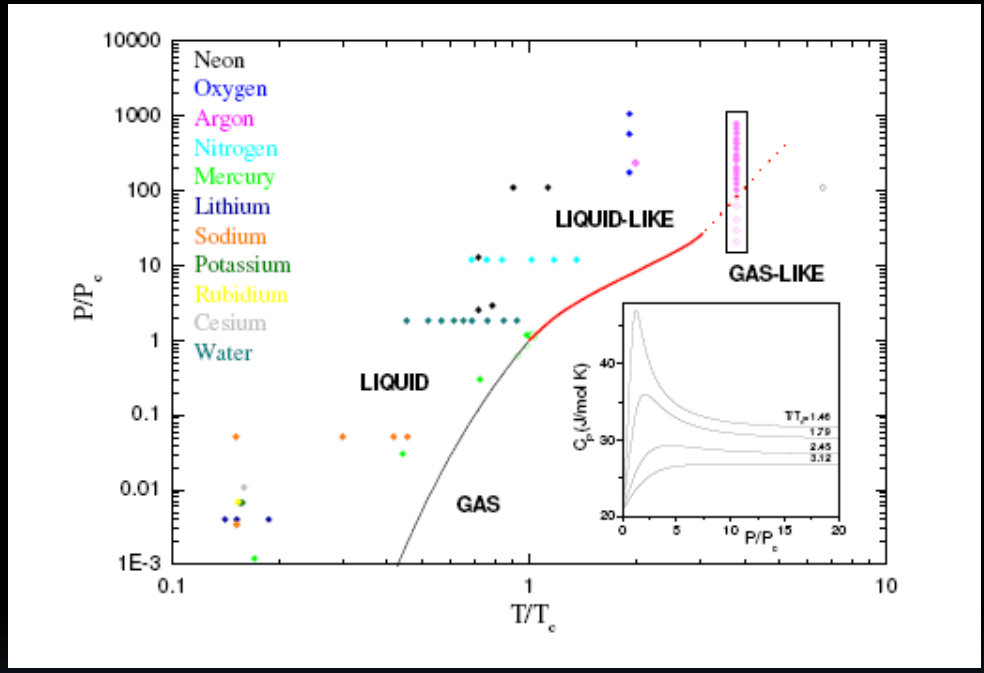
При прикладанні тиску спостерігається ще одна, високочастотна гілка поперечних збуджень, яка існує лише в другій псевдо-зоні Брілюена.

T.Bryk, G.Ruocco, T.Scopigno, A.P.Seitsonen. J. Chem. Phys. V. 143, 104502 (2015)

Існування таких незвичних поперечних мод при високих тисках було підтверджено кількома групами для розплавів Na, Zn, Tl, Fe

Позитивна дисперсія звукових збуджень як критерій поділу надкритичних флюїдів на рідинний та газовий типи





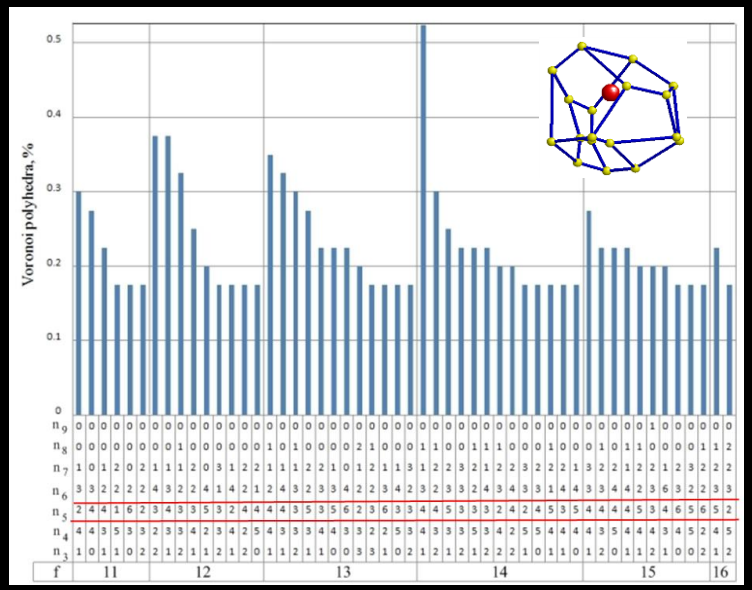
Експерименти по непружному розсіюванні рентгенівських променів та МД моделювання для надкритичного аргону встановили зникнення позитивної дисперсії звукових збуджень в окол лінії Відома.

G.G.Simeoni, T.Bryk, F.A.Gorelli, M.Krisch, G.Ruocco, M.Santoro, T.Scopigno. Nature Phys.V.6, 503 (2010)

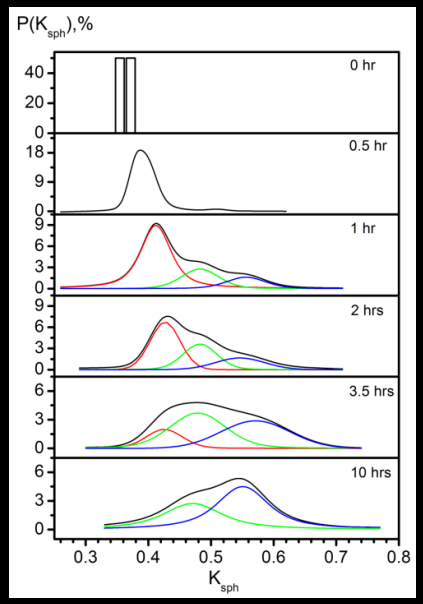
Теорія позитивної дисперсії акустичних збуджень пояснила її залежність від тиску

T.Bryk, I.Mryglod, T.Scopigno, G.Ruocco, F.Gorelli, M.Santoro. J.Chem.Phys. V.133, 024502 (2010)

Еволюція топологічних характеристик локального атомного оточення в структурі вуглецю при квазінеперервному переході з кристалічного в аморфний стан в процесі механоактиваційної обробки графіту

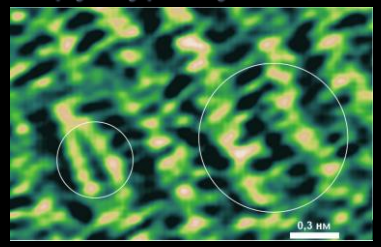


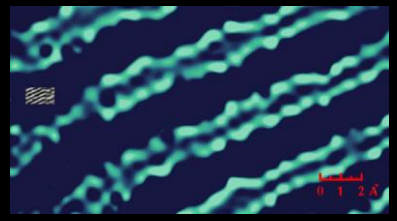
Поліедральний аналіз аморфного вуглецю, отриманого МА обробкою графіту (10 год), на вставці – типовий поліедр Вороного (ПВ)



Розподіл коефіцієнту сферичності ПВ в МА графіті P(Ksph) (Ksph= 36πV2/S3, де V і S – об'єм і площа ПВ) (алмаз – 0,46; випадкова система точок - 0.57)

Нові локальні гетероалотропні структури вуглецю





Локально-неоднорідна структура аморфного вуглецю (10 год МА графіту) (вгорі) , та ділянка двослойного бі-графіту (внизу)

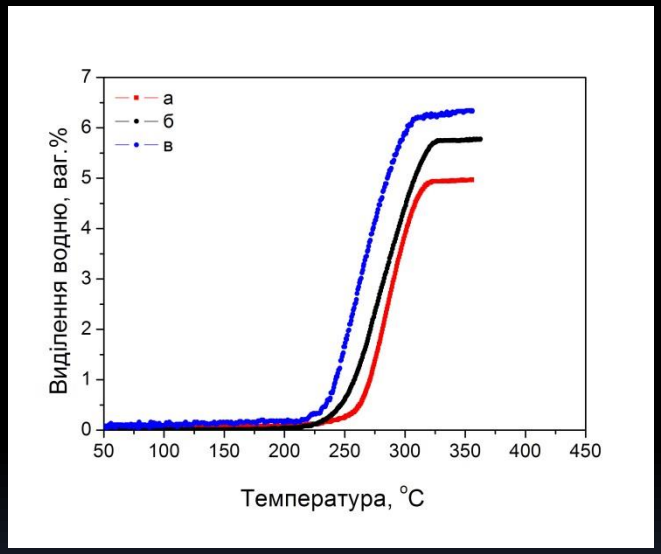
Запропоновано використовувати значення максимуму розподілу P(Ksph) як параметр топологічного ближнього атомного порядку в неупорядкованих та аморфних матеріалах

A.D. Rud, I.M. Kiryan. J Non Cryst Sol. 386 (2013), 1-7.

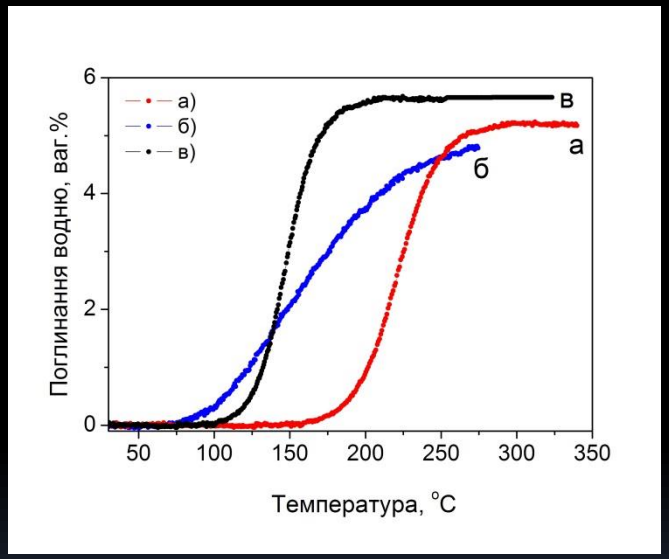
Alexander D. Rud et al. Materials Today: Proceedings, 5 (2018), 26089–26095.

Водневоакумулюючі матеріали на основі Mg

Розроблені фізичні принципи і створені нові водневосорбційні матеріали на основі механоактивованих нанокомпозитів Mg з добавками різних алотропних форм вуглецю або MAX-фаз для зберігання водню в твердому стані для потреб екологічно-чистої водневої енергетики, які задовольняють умовам їх промислового використання за критеріями міністерства енергетики США – не менше 5 ваг.% сорбованого водню, температура сорбції до 150 С, здатність до багатократного реверсного циклування сорбції-десорбції.



Термодесорбція водню композитом Mg - 7 ваг. % Ti3AlC2 після:
(а) – механоактиваційної обробки уі водні,
(б) – 3-го циклу сорбції-десорбції, (в) – 6-го циклу



Сорбція водню зразками:
(а) – Mg;
(б) – Mg - 5 ваг. % Ti3AlC2;
(в) – Mg - 7 ваг. % Ti3AlC2

A.D. Rud, A.M. Lakhnik. Int Journal Hydrogen Energy, 2012, 37 (5), 4179-4187.

A.D. Rud, A.M. Lakhnik, V.G. Ivanchenko, et al. Int J Hydrogen Energy, 2008, 33 (4), 1310-1316.