

Донецкий физико-  
технический  
институт  
им. А.А. Галкина



**Физика  
и Техника  
Высоких  
Давлений**

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ  
ОСНОВАН В ЯНВАРЕ 1991 г.  
ВЫХОДИТ РАЗ В ТРИ МЕСЯЦА

**3** том 31  
**2021**

## Содержание

<i>ТЕРЕХОВ С.В.</i> Кристаллизация аморфного сплава и размерный эффект Толмена.....	5
<i>РУМЯНЦЕВ В.В., ФЕДОРОВ С.А., ГУМЕННИК К.В., РЫБАЛКА А.Е.</i> Групповая скорость распространения электромагнитных возбуждений в неидеальной 1D-решетке микропор .....	19
<i>ШАПОВАЛОВ В.В., ШАПОВАЛОВ В.А., ЮРАСОВ А.Н., ВАЛЬКОВ В.И., СЛУЖБИН Ю.А., ДРОКИНА Т.В., ВОРОТЫНОВ А.М.</i> Распределение магнитных нанозондов S-ионов марганца как результат структурной неэквивалентности в монокристалле шпинели $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ .....	31
<i>ДРАГУНОВ И.Е.</i> Модельные расчеты равновесных параметров и критических полей цилиндрических доменов в многослойных ферромагнитных пленках с перпендикулярной анизотропией .....	44
<i>СЕННИКОВА Л.Ф., ТКАЧЕНКО В.М., ВОЛКОВА Г.К., ГАНГАЛО А.Н.</i> Влияние комбинированной пластической деформации на структуру и свойства меди M06 .....	63

<i>KRASNYUK I.B., MELNIK T.N., YURCHENKO V.M.</i> Surface-directed two-dimensional wave structures in confined binary mixtures.....	71
<i>ЗАВОРОТНЕВ Ю.Д., МЕТЛОВ Л.С., ТОМАШЕВСКАЯ Е.Ю.</i> Обогащение твердого раствора двухфазного сплава Cu + A(Ag, Sn) при кручении под высоким давлением.....	82
<i>ГРЕБНЕВА Е.А.</i> Метод расчета относительных вероятностей образования <i>цис-син</i> циклобутановых пиримидиновых димеров и редких таутомерных форм оснований ДНК на любых сайтах двунитевой ДНК.....	92
<i>ТАРЯНИК Н.В., ВАРЮХИН Д.В., ФЕДЮК Д.О., ПЕРМЯКОВ В.В., ПРОКОФЬЕВА Л.Н.</i> О применении поликристаллического диспрозия для увеличения индукции магнитного поля сверхпроводникового соленоида.....	108

# Contents

<i>TEREKHOV S.V.</i> Crystallization of an amorphous alloy and Tolman size effect .....	5
<i>RUMYANTSEV V.V., FEDOROV S.A., GUMENNIK K.V., RYBALKA A.E.</i> Group velocity of propagation of electromagnetic excitations in an imperfect 1D lattice of micropores .....	19
<i>SHAPOVALOV V.V., SHAPOVALOV V.A., YURASOV A.N., VAL'KOV V.I., SLUZHBIN Yu.V., DROKINA T.V., VOROTYNOV A.M.</i> Distribution of magnetic nanoprobe of S-ions of manganese as a result of structural non-equivalence in a single-crystal spinel $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ .....	31
<i>DRAGUNOV I.E.</i> , Model calculations of equilibrium parameters and critical fields of cylindrical domains in multi-layered ferromagnetic films characterized by perpendicular anisotropy .....	44
<i>SENNIKOVA L.F., TKACHENKO V.M., VOLKOVA G.K., GANGALO A.N.</i> Effect of combined plastic deformation on the structure and the properties of copper M06 .....	63

<i>KRASNYUK I.B., MELNIK T.N., YURCHENKO V.M.</i> Surface-directed two-dimensional wave structures in confined binary mixtures .....	71
<i>ZAVOROTNEV Yu.D., METLOV L.S., TOMASHEVSKAYA E.Yu.</i> Enrichment of a solid solution of the two-phase Cu + A(Ag, Sn) alloy in the course of twisting under high pressure .....	82
<i>GREBNEVA H.A.</i> Method for calculation of relative probabilities of formation of <i>cis-sin</i> cyclobutane pyrimidine dimers and rare tautomeric forms of DNA bases on any sites of two-stranded DNA .....	92
<i>TARYANIK N.V., VARYUKHIN D.V., FEDYUK D.O., PERMYAKOV V.V., PROKOF'EVA L.N.</i> On application of polycrystal dysprosium to enhancement of induction of magnetic field of a superconducting solenoid.....	108

PACS: 05.70.Np, 62.20.F-, 64.60.Bd

С.В. Терехов

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОРФНОГО СПЛАВА И РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ТОЛМЕНА

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 3 июня 2021 года

*Проведен термодинамический анализ кристаллизации аморфного сплава при учете размерного эффекта Толмена и наличия адсорбционного слоя вокруг сферического зародыша новой фазы. Введено понятие энергии упорядочения, установлена зависимость движущей силы кристаллизации (разности химических потенциалов фаз) и объемной доли упорядоченной области от радиуса сферического зародыша. Показано, что эффект Толмена проявляется в образовании допороговых устойчивых наносфер малого размера. Исследованы частные случаи образования зародышей с критическим радиусом как при отсутствии эффекта Толмена, так и при его реализации. Установлено влияние энергии адсорбции на вид и положение кинетической кривой кристаллизации.*

**Ключевые слова:** аморфный сплав, кристаллизация, эффект Толмена, сферический зародыш, энергия Гиббса, критический радиус

### Введение

При нагреве или длительной выдержке при заданной температуре в аморфном сплаве спонтанно образуются зародыши кристаллической фазы (самосборка) в виде наносфер, или они формируются на неоднородностях и дефектах системы [1–3]. Предзародышевые объединения частиц в кластеры (кватароны) рассмотрены в [4–6], они имеют спонтанную геометрическую конфигурацию и служат затравками для рождения других наночастиц. По известной формуле Лапласа разность давлений внутри и вне сферического зародыша равна отношению удвоенного значения удельной поверхностной энергии (поверхностного натяжения) к радиусу зародыша. Устойчивость геометрической формы обеспечивается взаимодействием между объединенными в зародыш частицами, при этом изменение связей компенсирует нарушение механического равновесия фаз по Лапласу. Поэтому в [4–6] утверждается, что сферодизация совокупности частиц при определенных условиях задается раздуванием объединения лапласовским давлением, а при противоположных – его сжимающими усилиями. Отсюда возникает необходимость введения в термодинамику зародышей новой характеристики, описывающей устойчивость сферической формы зародыша по отношению к нарушениям условия механического равновесия Лапласа.

Кроме того, в экспериментальных и теоретических работах указывается на зависимость термодинамических величин от размера зародыша и толщины переходного слоя между фазами [7–9]. Рост кристаллитов [10] сопровождается преобразованием их сферической формы в выпуклые многогранники с различными осями симметрии [11], даже запрещенными кристаллографической теорией, например образованием кристаллитов с осью пятого порядка в быстроохлажденном сплаве  $Mn_{14}Al_{86}$  [12].

По теории Гиббса при формировании зародышей новой фазы весьма важную роль играет их поверхностная энергия [13]. Кристаллические зародыши в неупорядоченной однофазной среде возникают под действием движущей силы процесса кристаллизации – переохлаждения ( $\Delta T \neq 0$ ,  $T$  – температура по шкале Кельвина) или пересыщения ( $\Delta c \neq 0$ ,  $c$  – концентрация частиц, формирующих кристаллит) при образовании межфазного переходного слоя. Следует отметить, что перед искривленной граничной поверхностью переохлаждение (пересыщение) всегда больше, чем вблизи плоской межфазной поверхности. Зародившаяся наносфера радиуса  $r$  окружена адсорбционным слоем толщиной  $\delta$  [14], который является переходной зоной между кристаллитом и аморфной матрицей [15]. При росте зародыша толщина слоя  $\delta$  становится значительно меньше радиуса  $r$ , поэтому внутренняя граница переходной области для сферического кристаллита определяется наносферой с площадью поверхности  $s_1$  и объемом  $\omega_1$ :

$$s_1 = 4\pi r^2, \quad \omega_1 = \frac{4}{3}\pi r^3. \quad (1)$$

В линейном приближении по малому параметру  $\delta/r \ll 1$  геометрические размеры внешней границы (границы между адсорбционным слоем и диффузионной зоной подвода структурных элементов из аморфной матрицы) задаются формулами

$$s_2 = 4\pi(r + \delta)^2 \approx 4\pi r^2 \left(1 + \frac{2\delta}{r}\right) = s_1 \left(1 + \frac{2\delta}{r}\right), \quad s_1 \approx s_2 \left(1 - \frac{2\delta}{r}\right), \quad (2)$$

$$\omega_2 = \frac{4}{3}\pi(r + \delta)^3 \approx \frac{4}{3}\pi r^3 \left(1 + \frac{3\delta}{r}\right) = \omega_1 \left(1 + \frac{3\delta}{r}\right), \quad \omega_1 \approx \omega_2 \left(1 - \frac{3\delta}{r}\right), \quad (3)$$

где учтено, что  $(1+z)^m \Big|_{z \ll 1} \approx 1 + mz$ . Геометрический фактор (формулы (2) и (3)) описывает размерный эффект Толмена [15], который изменяет и термодинамические характеристики зародыша [16–19].

Авторами [20,21] получены выражения для описания изменений объемной доли  $x_1$  кристаллической фазы в зависимости от температуры как без учета свободного от частиц пространства в аморфном сплаве [20], так и при его учете [21]. В работах [20–22] продемонстрирована применимость формул [20], в частности выражения

$$x_1 = \frac{1}{2} \left[ 1 - \operatorname{th} \left( a(q) \frac{T - T_x(q)}{T} \right) \right], \quad a(q) = -2T_x(q)u_1(T_x), \quad (4)$$

( $q$  – скорость прогрева образца,  $T$  – температура сплава по шкале Кельвина,  $T_x(q)$  – температура, при которой скорость кристаллизации  $u_1(T_x) = (dx_1/dT)|_{T=T_x}$  достигает максимального значения) для описания одно- и многостадийной кристаллизации аморфных сплавов.

Детальное описание кристаллизации аморфных сплавов базируется на исследовании явлений зарождения и роста кристаллических зародышей, выяснении их энергетической основы, роли поверхностного натяжения и других процессов в формировании зародыша критического размера, что и является целью данной работы.

### 1. Энергии упорядочения и адсорбции

Разобъем объем  $V_i$  фазы  $i$  ( $i = 1, 2$ ) на  $N_i$  элементов с объемами

$$\omega_i = \frac{V_i}{N_i}. \quad (5)$$

Тогда вероятность  $p_i$  того, что наудачу выбранный элемент в объеме  $V$  аморфного сплава принадлежит фазе  $i$ , равна объемной доле этой фазы  $x_i$ :

$$p_i = x_i = \frac{V_i}{V}. \quad (6)$$

Вероятности  $p_i$  связаны соотношением

$$p_1 + p_2 = 1. \quad (7)$$

Введя параметр порядка

$$\eta = p_1 - p_2, \quad (8)$$

изменяющийся в пределах от  $-1$  до  $+1$ , можно записать, что

$$p_1 = \frac{1 + \eta}{2}, \quad p_2 = \frac{1 - \eta}{2}. \quad (9)$$

Энергия Гиббса сферического элемента фазы  $i$  с учетом формирования межфазной поверхности и адсорбционной оболочки задается выражением

$$g_i = \mu_i + \gamma_i s_i + v_i r_i, \quad (10)$$

где  $\mu_i$  – химический потенциал структурного компонента фазы,  $\gamma_i$  – удельная поверхностная энергия,  $s_i$  – площадь элемента фазы  $i$ ,  $v_i$  – удельная линейная энергия (реакция связей) для адсорбционной оболочки с радиусами внутренней  $r_1$  и внешней  $r_2$  границ. Средняя объемная плотность энергии Гиббса сплава определяется выражением

$$\bar{g} = g_{1\omega}p_1 + g_{2\omega}p_2, \quad (11)$$

здесь  $g_{i\omega} = g_i/\omega_i$ . Используя равенства (9), перепишем (11) в виде

$$\bar{g} = g_{s\omega} + \Delta g_{\omega}\eta, \quad (12)$$

где  $g_{s\omega} = (g_{1\omega} + g_{2\omega})/2$  – среднее арифметическое значение объемной плотности энергии Гиббса,  $\Delta g_{\omega} = (g_{1\omega} - g_{2\omega})/2$  – объемная плотность энергии упорядочения, которая способствует формированию элементарных ячеек кристалла в пространстве, т.е. образованию упорядоченной периодической структуры с определенными осями симметрии. Величина (11) совпадает с  $g_{s\omega}$  при значении параметра порядка  $\eta = 0$  (в [20] – объемные доли фаз (6) совпадают, при этом начинается столкновение растущих зерен и замедляется скорость их роста) или при тривиальном значении энергии упорядочения  $\Delta g_{\omega} = \frac{\partial \bar{g}}{\partial \eta} = 0$ .

Пусть энергия упорядочения отлична от нуля (необходимое условие зарождения и роста кристаллитов), тогда с учетом (1)–(3) запишем ее в виде

$$\begin{aligned} \Delta g_{\omega} &= \frac{1}{2} \left( \frac{g_1}{\omega_1} - \frac{g_2}{\omega_2} \right) \approx \frac{1}{2} \left[ \frac{g_1}{\omega_1} - \frac{g_2}{\omega_1 \left( 1 + \frac{3\delta}{r} \right)} \right] \approx \frac{1}{2\omega_1} \left[ g_1 - g_2 \left( 1 - \frac{3\delta}{r} \right) \right] = \frac{1}{2\omega_1} (g_1 - g_{2\text{eff}}) = \\ &= \frac{\Delta g}{2\omega_1} = \frac{1}{2\omega_1} \left\{ \mu_1 - \mu_2 \left( 1 - \frac{3\delta}{r} \right) + s_1 \left[ \gamma_1 - \gamma_2 \left( 1 + \frac{2\delta}{r} \right) \left( 1 - \frac{3\delta}{r} \right) \right] + r \left[ v_1 - v_2 \left( 1 + \frac{\delta}{r} \right) \left( 1 - \frac{3\delta}{r} \right) \right] \right\} = \\ &= \frac{1}{2\omega_1} \left[ \mu_1 - \mu_{2\text{eff}} + s_1 (\gamma_1 - \gamma_{2\text{eff}}) + r (v_1 - v_{2\text{eff}}) \right] = \frac{1}{2\omega_1} (\Delta\mu + s_1\Delta\gamma + r\Delta v), \quad (13) \end{aligned}$$

где величины  $g_{2\text{eff}} = g_2 \left( 1 - \frac{3\delta}{r} \right)$ ,  $\mu_{2\text{eff}} = \mu_2 \left( 1 - \frac{3\delta}{r} \right)$ ,  $\gamma_{2\text{eff}} = \gamma_2 \left( 1 - \frac{\delta}{r} \right)$ ,  $v_{2\text{eff}} = v_2 \left( 1 - \frac{2\delta}{r} \right)$ ,  $\Delta g = g_1 - g_{2\text{eff}}$ ,  $\Delta\mu = \mu_1 - \mu_{2\text{eff}}$ ,  $\Delta\gamma = \gamma_1 - \gamma_{2\text{eff}}$ ,  $\Delta v = v_1 - v_{2\text{eff}}$  и использована формула  $(1+z)^{-1} \Big|_{z \ll 1} \approx 1 - z$ . Введенные величины  $g_{2\text{eff}}$ ,  $\mu_{2\text{eff}}$ ,  $\gamma_{2\text{eff}}$ ,  $v_{2\text{eff}}$  учитывают влияние размерного эффекта Толмена [15] и его последствий [16] на термодинамические характеристики материнской фазы [17–19]. Из (13) следует, что изменение химического потенциала при формировании зародыша

$$\Delta\mu = 2\omega_1\Delta g_{\omega} - s_1\Delta\gamma - r\Delta v = \frac{8\pi\Delta g_{\omega}}{3} r^3 - 4\pi\Delta\gamma r^2 - r\Delta v = \Delta\varepsilon, \quad (14)$$

где слагаемое  $r\Delta v$  в (14) определяет энергетические затраты на сохранение геометрической формы зародыша. В дальнейшем будем считать  $\Delta g_{\omega}$ ,  $\Delta\gamma$  и  $\Delta v$  постоянными величинами.

Модель [20] (идеальные фазы находятся в химическом равновесии) реализуется при выполнении равенства  $\Delta\mu = 0$ :

$$\frac{8\pi\Delta g_{\omega}}{3}r^3 - 4\pi\Delta\gamma r^2 - r\Delta v = (\varphi r^2 - \psi r - \zeta)r = 0 \quad (15)$$

( $\varphi = 8\pi\Delta g_{\omega}/3$ ,  $\psi = 4\pi\Delta\gamma$ ,  $\zeta = \Delta v$ ). Уравнение (15) при различных значениях коэффициентов может иметь три действительных корня, один из которых обязательно равен нулю [23]. Из (15) получаем, что для модели [20] объемная плотность энергии упорядочения

$$\Delta g_{\omega} = \frac{3}{2r} \left( \Delta\gamma + \frac{\Delta v}{4\pi r} \right). \quad (16)$$

Тривиальность суммы в скобках в (16) приводит к тому, что удельные поверхностные энергии границ адсорбционного слоя связаны соотношением

$$\gamma_2 = \gamma_1 + \frac{\Delta v}{4\pi r}. \quad (17)$$

Эффект «размытия» внешней границы ( $\gamma_2 = 0$ ) зародыша по (17) происходит при выполнении равенства

$$\gamma_1 = -\frac{\Delta v}{4\pi r}. \quad (18)$$

Нахождение зародыша в адсорбционной оболочке и размерный эффект Толмена приводят (4) к виду

$$x_1 = \frac{1}{2} [1 - \text{th } \chi(T, q, \Delta\xi)], \quad (19)$$

где

$$\chi(T, q, \Delta\xi) = \frac{a(q)[T - T_x(q)] + \Delta\xi}{T}, \quad (20)$$

$$\Delta\xi = \frac{\Delta\varepsilon}{2k_B} = \left( \frac{8\pi\Delta g_{\omega}}{3}r^3 - 4\pi\Delta\gamma r^2 - r\Delta v \right) / (2k_B), \quad (21)$$

$k_B$  – постоянная Больцмана. Учет формул (5) и (6) позволяет записать плотность зародышей  $n_1$  как функцию их размера и температуры:

$$n_1 = \frac{N_1}{V} = \frac{3}{8\pi r^3} [1 - \text{th } \chi(T, q, \Delta\xi)], \quad (22)$$

Из (22) видно, что с ростом зародышей их плотность резко снижается. Это указывает на стремление скорости зарождения кристаллитов к нулю.

## 2. Критический размер наносферы зародыша

Интерес к эффекту Толмена связан с тем, что он лежит в рамках подхода Ван-дер-Ваальса, Гуггенгейма, Русанова и других авторов, которые рассматривают межфазную область как слой с конечной толщиной [17–19]. Кроме того, интенсивное развитие нанofизики и нанотехнологий показало, что свойства наночастиц не только существенно отличаются от таких же свойств объемных материалов, но и зависят от размера наночастиц. В этой связи рассмотрим образование критического зародыша с учетом размерного эффекта.

Функция (14) зависит от радиуса наносферы и достигает экстремума при критическом значении радиуса зародыша  $r_c$ . Если радиус сферического кристаллита меньше  $r_c$ , то он распадается на структурные элементы. Причинами такого поведения являются преобладание десорбции над адсорбцией, избыток необходимой для дальнейшего роста удельной поверхностной энергии или другие деструктивные процессы. При  $r = r_c$  разрушение зародыша или его дальнейший рост равновероятны, а при  $r > r_c$  происходит увеличение кристаллитов с последующим превращением в зерна упорядоченного материала.

Критический размер зародыша задается уравнением

$$\left. \frac{\partial \Delta\mu}{\partial r} \right|_{r=r_c} = 0. \quad (23)$$

Воспользовавшись формулой (14), записанной в виде ( $\Delta g_\omega, \Delta\gamma, \Delta v = \text{const}$ )

$$\Delta\mu = \varphi r^3 - \psi r^2 - \zeta r = \Delta\varepsilon \quad (24)$$

( $\varphi = 8\pi\Delta g_\omega/3$ ,  $\psi = 4\pi\Delta\gamma$ ,  $\zeta = \Delta v$ ), получим для ее первой производной по  $r$  выражение

$$\left. \frac{\partial \Delta\mu}{\partial r} \right|_{r=r_c} = 3\varphi r^2 - 2\psi r - \zeta \Big|_{r=r_c} = 0 \Rightarrow r_{c(1,2)} = \frac{\psi \mp \sqrt{\psi^2 + 3\varphi\zeta}}{3\varphi}. \quad (25)$$

Для наглядного представления полученных формул будем считать, что все величины приведены к безразмерному виду. На рис. 1 показаны графики функций  $\Delta\mu(r)$  и  $\partial\Delta\mu(r)/\partial r$  при значениях коэффициентов  $\varphi = -0.2$ ,  $\psi = -4.2$  и  $\zeta = 3.0$ . Рассмотрим влияние величины параметров на вид функции (24). В формуле (24) возрастание значений параметра  $\varphi$  (при фиксированных величинах других коэффициентов) приводит к увеличению радиуса критического зародыша  $r_c$  и максимума функции (24). Рост значений параметра  $\psi$  вызывает уменьшение значения радиуса  $r_c$  и появление области размеров, в которой разность химических потенциалов аморфной и упорядоченной фаз (24) принимает отрицательные значения. Это свидетельствует о том, что объединение частиц с малым радиусом будет устойчивым. Уменьшение параметра  $\zeta$  не изменяет величину критического радиуса  $r_c$ , но повышает максимум энергии (24).

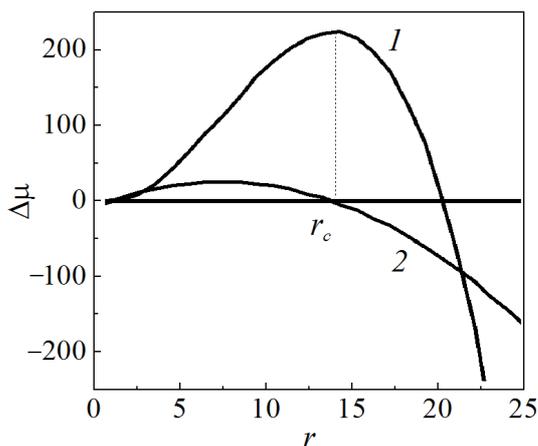


Рис. 1. Зависимости функции  $\Delta\mu$  (кривая 1) и ее первой производной (кривая 2) от радиуса зародыша  $r$

Следовательно, эффект Толмена может проявляться в спонтанном образовании устойчивых агрегатов частиц с малыми размерами. Превышение радиусом зародыша порогового значения  $r_c$  вызывает рост размера наносферы кристаллита с последующим превращением ее в многогранник. Это изменение геометрии зародыша кристаллической фазы связано с бóльшим переохлаждением вблизи искривленной поверхности, чем около плоскости.

Рассмотрим частные случаи формул (24) и (25):

1)  $\zeta = 0 \Rightarrow \Delta v = 0$  – отсутствует адсорбционный энергетический барьер, межфазная граница представляет собой моноатомный слой Гиббса, т.е. процесс кристаллизации контролируется диффузией. Уравнение (24) имеет два решения:  $r_c = 0$  и

$$r_c = \frac{2\psi}{3\varphi}. \quad (26)$$

В силу положительности радиуса наносферы величины  $\psi$  и  $\varphi$  должны иметь одинаковый знак. Подставив (26) в (24), получим

$$\Delta\mu|_{r=r_c} = -\frac{4\psi^3}{27\varphi^2} = -\frac{4\pi}{3} \frac{(\Delta\gamma)^3}{(\Delta g_\omega)^2}; \quad (27)$$

2)  $\psi = 0 \Rightarrow \Delta\gamma = 0$  – критический радиус зародыша задается выражением

$$r_c = \sqrt{\frac{\zeta}{3\varphi}}, \quad (28)$$

а функция (24) –

$$\Delta\mu|_{r=r_c} = -\frac{2\zeta}{3} r_c; \quad (29)$$

3)  $\varphi = 0 \Rightarrow \Delta g_\omega = 0$  – функция (12) совпадает со средним арифметическим значением объемной плотности энергии Гиббса. Критический радиус зародыша

$$r_c = -\frac{\zeta}{2\psi}, \quad (30)$$

а разность химических потенциалов при критическом размере зародыша

$$\Delta\mu|_{r=r_c} = \frac{\zeta^2}{4\psi}. \quad (31)$$

Формулы (26)–(31) показывают, что формирование адсорбционной оболочки вокруг зародыша и размерный эффект Толмена расширяют возможности возникновения наносфер с пороговым радиусом.

### 3. Скорость кристаллизации аморфного сплава

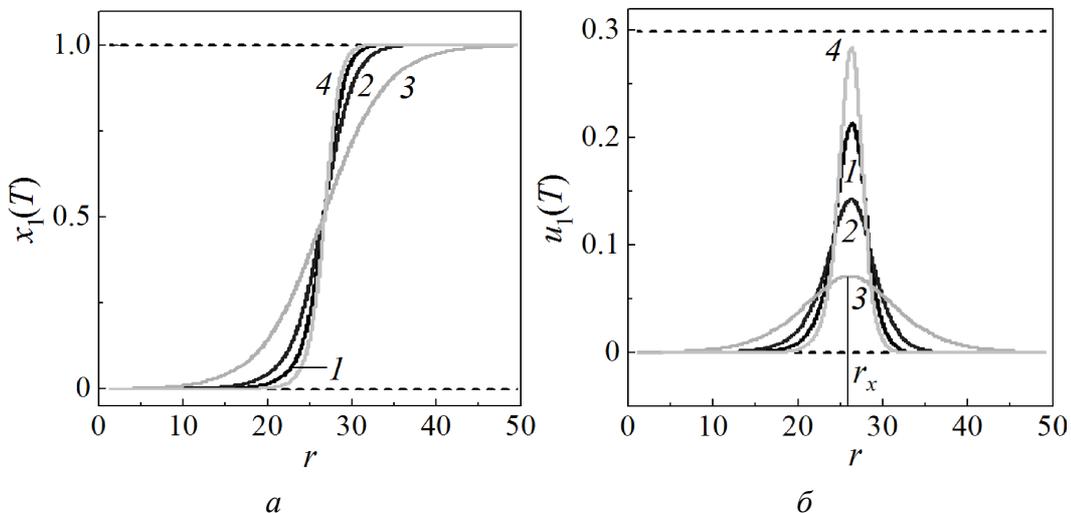
Запишем (19) с учетом (6) в виде

$$x_1(P, T(t), r(t, T(t))) = \frac{4\pi r^3}{3} \frac{N_1}{V} = \frac{1}{2} [1 - \text{th } \varphi(q, T(t), r(t, T(t)))], \quad (32)$$

где функция

$$\varphi(q, T(t), r(t, T(t))) = \frac{a(q)[T - T_x(q)] + \Delta\xi}{T}, \quad \eta = -\text{th } \varphi(q, T(t), r(t, T(t))). \quad (33)$$

На рис. 2 приведены графики объемной доли  $x_1$  (32) кристаллитов и ее первой производной  $u_1 = \partial x_1 / \partial r$  в зависимости от радиуса  $r$  зародышей с учетом выражения (24) при фиксированной температуре  $T$ . Параметры выбраны так, чтобы максимумы функции  $u_1$  наблюдались при одном и том же значении радиуса  $r = r(T_x) = r_x$ , который является одним из корней уравнения (15), превышающим  $r_c$ .



**Рис. 2.** Зависимости объемной доли  $x_1$  кристаллической фазы (а) и ее первой производной (б) от радиуса  $r$  наносфер зародышей при  $T = 520$  К,  $T_x = 580$  К,  $a = -30$  и значениях параметров  $\varphi/k_B$ ,  $\psi/k_B$  и  $\zeta/k_B$ : 1 – соответственно  $(-0.2)$ ,  $0$ ,  $0$ ; 2 –  $0$ ,  $5.3$ ,  $0$ ; 3 –  $0$ ,  $0$ ,  $138$ ; 4 –  $(-0.2)$ ,  $5.3$ ,  $(-140)$

Представим в виде ряда Тейлора функцию  $\Delta\varepsilon$  в окрестности точки  $r_x$  с учетом того, что  $\Delta\varepsilon(r_x) = 0$ :

$$\Delta\varepsilon = \alpha_1 (r - r_x) + \alpha_2 (r - r_x)^2 + \dots, \quad (34)$$

где коэффициенты

$$\alpha_1 = \left. \frac{\partial(\Delta\varepsilon)}{\partial r} \right|_{r=r_x} = 3\varphi r_x^2 - 2\psi r_x - \zeta, \quad (35)$$

$$\alpha_2 = \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2(\Delta\varepsilon)}{\partial r^2} \right|_{r=r_x} = 3\varphi r_x - \psi. \quad (36)$$

1. При значении параметра  $\zeta = 0$  радиус критического зародыша  $r_c$  определяется формулой (26), а радиус закритического зародыша, при котором наблюдается химическое равновесие,  $r_x = \psi/\varphi$  – по уравнению (15). Тогда (35) и (36) переходят в равенства

$$\alpha_1 = 3\varphi r_x (r_x - r_c) = \frac{\psi^2}{\varphi}, \quad \alpha_2 = 3\varphi \left( r_x - \frac{r_c}{2} \right) = 2\psi. \quad (37)$$

Так как  $r_x > r_c$ , то знаки параметров  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  задаются знаком коэффициента  $\varphi$  (из последнего равенства (37) следует, что знаки  $\varphi$  и  $\psi$  одинаковы), т.е. знаком функции (13):

$$\Delta g_\omega = \frac{1}{2\omega_1} (g_1 - g_{2,\text{эф}}) = \frac{1}{2\omega_1} \left[ g_1 - g_2 \left( 1 - \frac{3\delta}{r} \right) \right] = \frac{g_2}{2\omega_1} \left( \frac{g_1 - g_2}{g_2} + \frac{3\delta}{r} \right). \quad (38)$$

При  $\varphi > 0$  и увеличении радиуса  $r$  функция (14) возрастает ( $\alpha_1 > 0$ ), а ее график является вогнутым ( $\alpha_2 > 0$ ); при  $\varphi < 0$  функция (14) принимает отрицательные значения и убывает ( $\alpha_1 < 0$ ), а ее график имеет выпуклый вид ( $\alpha_2 < 0$ ).

2. Тривиальность параметра  $\psi = 0$  приводит к тому, что пороговое значение радиуса наносферы зародыша вычисляется по формуле (28), а по уравнению (15) –  $r_x = \sqrt{\zeta/\varphi}$ , т.е. (35) и (36) принимают вид

$$\alpha_1 = \frac{2\zeta^2}{\varphi}, \quad \alpha_2 = 3\sqrt{\varphi\zeta} > 0. \quad (39)$$

Из (39) вытекает, что коэффициенты  $\varphi$  и  $\zeta$  имеют одинаковые знаки, а поведение функции (34) определяется знаком  $\varphi$ , график функции (14) вогнутый.

3. Нулевое значение величины  $\varphi$  приводит к тому, что

$$g_1 = g_2 \left( 1 - \frac{3\delta}{r} \right), \quad \alpha_1 = \zeta, \quad \alpha_2 = -\psi. \quad (40)$$

С одной стороны, исходя из (32), скорость кристаллизации аморфного сплава  $\dot{x}_1 = dx_1/dt$  ( $t$  – время) равна

$$\frac{dx_1}{dt} = \frac{\omega_1}{V} \frac{dN_1}{dt} + n_1 \frac{d\omega_1}{dt} = \omega_1 I + \frac{N_1}{V} 4\pi r^2 \frac{dr}{dt} = \omega_1 I + n_1 s_1 W = \omega_1 I + \frac{3x_1}{r} W, \quad (41)$$

т.е. она определяется [24] скоростями зарождения в единице объема  $V$  центров кристаллизации  $I = \frac{1}{V} \frac{dN_1}{dt}$  и роста зародыша  $W = \frac{dr}{dt} = \frac{\partial r}{\partial t} + \frac{\partial r}{\partial T} \frac{dT}{dt} = v + \frac{\partial r}{\partial T} \frac{dT}{dt}$  ( $v$  – локальная скорость роста зародыша в выбранной точке сплава). Отметим, что  $W = v$  тогда, когда радиус зародыша явно не зависит от температуры или в случае постоянства температуры ( $T = \text{const}$ ).

С другой стороны, скорость кристаллизации аморфного сплава (41) с учетом равенств (32) и (33) равна

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= -\frac{1}{2} \frac{1}{\text{ch}^2 \varphi} \frac{d\varphi}{dt} = -\frac{1}{2} (1 - \text{th}^2 \varphi) \frac{d\varphi}{dt} = -\frac{1}{2} (1 - \text{th} \varphi)(1 + \text{th} \varphi) \frac{d\varphi}{dt} = \\ &= -2x_1(1-x_1) \frac{d\varphi}{dt} = -2x_1(1-x_1) \left[ \frac{\partial \varphi}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial \varphi}{\partial r} \left( \frac{\partial r}{\partial t} + \frac{\partial r}{\partial T} \frac{dT}{dt} \right) \right]. \end{aligned} \quad (42)$$

Следовательно, можно записать, что

$$-2x_1(1-x_1) \left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} + \frac{\partial \varphi}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial T} \right) \frac{dT}{dt} = \omega_1 I + \frac{3x_1}{r} W + 2x_1(1-x_1) \frac{\partial \varphi}{\partial r} v, \quad (43)$$

где производные  $\frac{\partial \varphi}{\partial T} = \frac{aT_x - \Delta \xi}{T^2}$ ,  $\frac{\partial \varphi}{\partial r} = \frac{1}{T} \frac{\partial (\Delta \xi)}{\partial r} = \frac{3\varphi r^2 - 2\psi r - \zeta}{2\theta}$ ,  $\theta = k_B T$ .

#### 4. Виды кристаллизации неупорядоченной среды

1. В случае *изотермической* кристаллизации (аморфный сплав выдерживается при постоянной температуре  $T$ ) скорости зарождения и роста связаны соотношением, следующим из (43) при  $\frac{dT}{dt} = 0$ :

$$I = -n_1 W \left[ \frac{3}{r} + 2(1-x_1) \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right]. \quad (44)$$

Рост кристаллического зародыша приводит к экспоненциально быстрому убыванию величины  $\frac{3}{r} + 2(1-x_1) \frac{\partial \varphi}{\partial r} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0$ , т.е. скорость зарождения центров кристаллизации приближается к нулевому значению ( $I \rightarrow 0$ ) при  $W \neq 0$ . Из (44) следует, что число центров кристаллизации задается формулой

$$N_1 = N_{10} \exp \left\{ - \int W \left[ \frac{3}{r} + 2(1-x_1) \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right] dt \right\}, \quad (45)$$

следовательно,  $N_1 \xrightarrow{r \rightarrow \infty} N_{10}$ .

2. При изменении температуры аморфного образца и выполнении условия

$$\frac{\partial \varphi}{\partial T} + \frac{\partial \varphi}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial T} = 0, \quad (46)$$

определяющего тепловой рост кристаллитов, равенство (44) принимает вид

$$I = -n_1 \left[ \frac{3}{r} W + 2(1-x_1) \frac{\partial \varphi}{\partial r} v \right]. \quad (47)$$

Это означает, что субстанциональная скорость роста зародыша (скорость роста наносферы в любой точке неупорядоченной среды)

$$W \xrightarrow{r \rightarrow \infty} -\frac{2}{3} r (1-x_1) \frac{\partial \varphi}{\partial r} v.$$

3. При невыполнении условия (46) и непостоянстве температуры  $T$  происходит *неизотермическая* кристаллизация. До некоторого момента времени  $t = \tau$

$$\begin{cases} W \approx -\frac{2}{3} r (1-x_1) \frac{\partial \varphi}{\partial r} v, \\ \omega_1 I \approx -2x_1 (1-x_1) \left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} + \frac{\partial \varphi}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial T} \right) \frac{dT}{dt}. \end{cases} \quad (48)$$

Дальнейшее увеличение времени может привести к выполнению (46), тогда выражения (48) преобразуются к виду

$$\begin{cases} W \approx -\frac{2}{3} r (1-x_1) \frac{\partial \varphi}{\partial r} v, \\ N_1 \approx N_{10}, \quad I \approx 0, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial T} + \frac{\partial \varphi}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial T} \approx 0. \end{cases} \quad (49)$$

Таким образом, неизотермическая кристаллизация аморфного сплава состоит из двух этапов:

– при  $t \leq \tau$  возникает большое количество центров кристаллизации, скорость роста которых невелика; зародыши, достигшие критического размера, равновероятно растут или разрушаются;

– при  $t > \tau$  скорость зарождения мала, а устойчивые кристаллиты критического размера продолжают рост до столкновения зерен и образования поликристаллического материала.

Столкновение зерен происходит при достижении температурой линии равных объемных долей фаз (6) ( $x_1 = x_2 = 0.5$ ), уравнение которой следует из обращения в нуль (33):

$$\Delta\varepsilon = -2a(q)(\theta - \theta_x) = -2a(q)\Delta\theta, \quad (50)$$

где  $\theta = k_B T$ . На этой кривой параметр порядка (8) принимает тривиальное значение ( $\eta = 0$ ), что по (12) приводит к равенству средней объемной плотности энергии Гиббса сплава ее среднему арифметическому значению. Подставим в (50) разложение (34), ограничившись первыми двумя членами ряда, и получим

$$\alpha_1 \Delta r + \alpha_2 (\Delta r)^2 = -2a(q)\Delta\theta. \quad (51)$$

Отсюда находим, что приращение радиуса кристаллита связано с переохлаждением формулой

$$\Delta r = \frac{-\alpha_1 + \sqrt{\alpha_1^2 - 8a(q)\alpha_2\Delta\theta}}{2\alpha_2}. \quad (52)$$

В решении уравнения (51) выбран тот корень, который при  $\Delta\theta = 0$  дает  $\Delta r = 0$ . Если удельная поверхностная энергия играет ведущую роль в регулировании процесса кристаллизации ( $\varphi \approx 0$  и  $\zeta \approx 0$ ), то, исходя из (40), коэффициенты  $\alpha_1 = 0$  и  $\alpha_2 = -\psi$ , а формула (52) принимает вид

$$\Delta r = -\frac{\sqrt{2a(q)\psi\Delta\theta}}{\psi}. \quad (53)$$

При законе изменения переохлаждения  $\Delta T = \chi t^d$  выражение (53) преобразуется к виду

$$\Delta r = K t^{d/2}, \quad (54)$$

где  $K = -\frac{\sqrt{2a(q)\psi\chi}}{\psi}$ . Случай  $d = 1$  отвечает параболическому закону роста

зародыша (диффузионный режим роста зерен:  $(\Delta r)^2 = D_{\text{eff}} t$ ,  $D_{\text{eff}} = 2a(q)\chi/\psi$ ), при  $d = 2$  зародыш растет по линейному закону (кинематический режим роста зерен:  $r = wt$ ,  $w = K$ ) и т.д. Формула (53) позволяет оценить удельную поверхностную энергию при реализации определенного режима роста зерен.

### Заключение

Применение термодинамической модели Гиббса к проблеме кристаллизации аморфного сплава позволяет не только получить выражение для энергии упорядочения, но и проанализировать на ее основе вопросы, связанные с образованием зародыша критического размера, выяснить роль размерного эффекта Толмена в его зарождении, установить связь скорости кристаллизации со скоростями зарождения и роста зародышей, классифицировать виды атомной перестройки неупорядоченной среды при фиксированной и переменной температурах сплава.

Предлагаемая модель помимо классических результатов позволяет получить ранее неизвестные закономерности, в частности связанные с появлени-

ем и ростом критических зародышей. В работе также показано, что при ведущей роли поверхностных явлений и зависимости переохлаждения от времени возможны разные режимы роста кристаллитов. Последовательное применение теории Гиббса в изложенном материале позволяет надеяться на экспериментальное подтверждение целого ряда новых фактов, установленных в данной работе.

1. *T. Watanabe, M. Scott*, J. Mater. Sci. **15**, 1131 (1980).
2. *D.G. Morris*, Scr. Metall. **16**, 585 (1982).
3. *Ю.В. Трушин*, Физические основы материаловедения, Изд-во Академ. ун-та, СПб (2015).
4. *А.М. Асхабов*, ФТТ **47**, 1147 (2005).
5. *А.М. Асхабов*, Известия Коми НИЦ УрО РАН № 3(7), 70 (2011).
6. *А.М. Асхабов*, Записки Российского минералогического общества **148**, № 6, 1 (2019).
7. *В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Н.Ю. Сдобняков*, Материалы X Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ, КГТУ, Казань (2002), с. 267–271.
8. *Т.В. Быков, А.К. Щекин*, Коллоидный журнал **61**, 164 (1999).
9. *В.И. Кидыаров*, J. Struct. Chem. **45**, 531 (2004).
10. *О.Г. Козлова*, Рост кристаллов, Изд-во МГУ, Москва (1967).
11. *Ю.В. Ворошилов, В.И. Павлишин*, Основы кристаллографии и кристаллохимии. Рентгенография кристаллов, КНТ, Киев (2011).
12. *D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias*, Phys. Rev. Lett. **53**, 1951 (1984).
13. *А.Н. Мурашкевич, И.М. Жарский*, Теория и методы выращивания монокристаллов, БГТУ, Минск (2010).
14. *М. Фольмер*, Кинетика образования новой фазы, Наука, Москва (1986).
15. *R.S. Tolman*, J. Chem. Phys. **17**, 333 (1949).
16. *Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, А.Н. Кульпин*, Конденсированные среды и межфазные границы **9**, 255 (2007).
17. *В.М. Юров*, Вестник КарГУ. Сер. Физика № 1(45), 23 (2007).
18. *В.М. Юров, В.С. Портнов, Н.Х. Ибраев, С.А. Гученко*, Успехи современного естествознания № 11, 55 (2011).
19. *В.М. Юров*, Eurasian phys. tech. j. **8**, № 1(15), 10 (2011).
20. *С.В. Терехов*, ФТВД **28**, № 1, 54 (2018).
21. *С.В. Терехов, А.И. Лимановский*, ФТВД **28**, № 3, 65 (2018).
22. *С.В. Терехов*, ФММ **121**, 731 (2020).
23. *Г. Корн, Т. Корн*, Справочник по математике (для научных работников и инженеров), Наука, Москва (1973).
24. *А.П. Гуляев*, Металловедение, Металлургия, Москва (1986).

*S.V. Terekhov*

## CRYSTALLIZATION OF AN AMORPHOUS ALLOY AND TOLMAN SIZE EFFECT

A thermodynamic analysis of the crystallization of an amorphous alloy is carried out with taking into account Tolman size effect and the presence of an adsorption layer around a spherical nucleus of a new phase. The concept of ordering energy is introduced, and the dependence of the driving force of crystallization (the difference in the chemical potentials of the phases) and the volume fraction of the ordered region on the radius of the spherical nucleus is established. It is shown that Tolman effect manifests itself in the formation of pre-threshold stable nanospheres of small size. Special cases of the formation of nuclei with a critical radius are investigated both in the cases of Tolman effect realized and not. The effect of the adsorption energy on the type and position of the kinetic curve of crystallization is established.

**Keywords:** amorphous alloy, crystallization, Tolman effect, spherical nucleus, Gibbs energy, critical radius

**Fig. 1.** Dependences of function  $\Delta\mu$  (curve 1) and its first derivative (curve 2) on the radius of the nucleus  $r$

**Fig. 2.** Dependences of the volume fraction of the crystal phase  $x_1$  ( $a$ ) and its first derivative ( $\delta$ ) on the radius of the nuclei nanospheres  $r$  at  $T = 520$  K,  $T_x = 580$  K,  $a = -30$  and the values of the parameters  $\varphi/k_B$ ,  $\psi/k_B$  and  $\zeta/k_B$ : 1 – (–0.2), 0, 0; 2 – 0, 5.3, 0; 3 – 0, 0, 138; 4 – (–0.2), 5.3, (–140), respectively

PACS: 42.70.Qs, 73.21.Cd, 78.67.Pt, 71.36.+c

В.В. Румянцев, С.А. Федоров, К.В. Гуменник, А.Е. Рыбалка

## ГРУППОВАЯ СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В НЕИДЕАЛЬНОЙ 1D-РЕШЕТКЕ МИКРОПОР

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 23 июля 2021 года

*Рассмотрено распространение поляритонных возбуждений в цепочке пор – туннельно связанных микрорезонаторов, содержащих атомарные нанокластеры (квантовые точки). В рамках приближения виртуального кристалла исследованы особенности спектра электромагнитных возбуждений, вызванные как случайными вариациями состава атомарной подсистемы и положений микропор, так и однородной упругой деформацией данной 1D-структуры. Выполнено численное моделирование зависимости групповой скорости поляритонных возбуждений от концентрации структурных дефектов и параметра деформации данной неидеальной системы.*

**Ключевые слова:** неидеальный 1D-фотонный кристалл, микропоры, квантовые точки, поляритоны, приближение виртуального кристалла

### Введение

Разработка и использование новых функциональных материалов в качестве источников когерентного излучения представляют сегодня огромную область экспериментальных и теоретических исследований на стыке различных научных направлений: физики конденсированного состояния, лазерной физики, а также нанотехнологий. В связи с появлением оптоэлектронных устройств, использующих различные приложения современной фотоники (от концентрации света в нанофотонных волноводах до квантовой обработки информации), особую актуальность приобретает применение нанокристаллических фотонных систем [1,2]. Среди задач, которые приходится решать при создании новых нанокompозитных материалов как источников когерентного излучения и устройств, работающих на их основе, встает проблема изучения особых систем – поляритонных структур [3]. Последние представляют собой отдельный класс фотонных кристаллов [4], в которых реализуется сильная связь квантовых возмущений электронной подсистемы (экситонов) среды и оптического поля. Необходимость исследования поляритонных систем порождает новую область науки – поляритонику как самостоятельный раздел фотоники.

В качестве поляритонных структур могут рассматриваться и пространственно-периодические системы связанных микропор (резонаторов) [5,6], и массивы квантовых точек (атомарных нанокластеров), встроенных в фотонные наноструктуры [7,8]. В настоящее время проводятся исследования оптических мод в комбинированной системе микрорезонаторов, содержащих квантовые точки. В частности, в работе [9] продемонстрировано достижение сильной связи между атомарной подсистемой и фотонной подсистемой (локализованным в массиве микрорезонаторов электромагнитным полем).

Представляют интерес также работы, связанные с модификацией физических свойств нанокompозитных материалов в результате внешних воздействий (например, упругой деформации [10]) и с возможностью контролировать распространение электромагнитных возбуждений в полученных композитных (в частности, поляритонных [11]) структурах.

Важные особенности обсуждаемых поляритонных структур связаны с так называемым «медленным» светом [12] – фундаментальным физическим явлением, которое может быть использовано при проектировании различных квантово-оптических запоминающих устройств. В частности, эффективное снижение групповой скорости продемонстрировано в соответствующих оптических волноводных резонаторах [13,14] и в различных типах твердотельных полупроводниковых многослойных структур [15]. Ключевую роль в снижении групповой скорости в этих системах играют так называемые светлые и темные поляритоны, представляющие собой суперпозицию фотонных состояний внешнего электромагнитного поля и когерентных возмущений атомарной среды. При этом заметим, что время жизни поляритонов в атомарных системах ограничено временем жизни возбужденных состояний атомов и обычно характеризуется наноразмерностью [16]. В то же время в идеальных условиях при очень низких температурах могут существовать слабо затухающие экситоны с большим на 2-3 порядка временем жизни. Такие сравнительно слабо затухающие фотопереходы названы в [17] «истинно сильными». В рамках данной работы ограничимся рассмотрением в исследуемой поляритонной структуре экситонных поляритонов, связанных с подобными истинно сильными фотопереходами.

Современный уровень развития нанотехнологий и нанофотоники позволяет изучать «медленный» свет и фазовые переходы поляритонов путем создания массива связанных микрополостей, содержащих кластеры двухуровневых атомов [18–20]. Технологически такие структуры могут быть получены на основе фотонных кристаллов с дефектами в виде микрополостей, легированных атомарными нанокластерами [2].

Приведенный выше краткий обзор указывает не только на актуальность, но и на новизну выполненных нами исследований, которые заключаются в изучении особенностей взаимодействия электромагнитного поля с новым классом функциональных пористых материалов (поляритонных систем) – массивов микропор, содержащих атомарные нанокластеры. Эти поляритон-

ные системы позволяют контролировать скорость распространения электромагнитных возбуждений в подобных композитных структурах путем управляемого внедрения в них структурных дефектов и/или в результате упругой деформации.

С учетом развитых нами ранее представлений о неидеальных одномерных (1D) поляритонных структурах [21,22] в данной работе в рамках приближения виртуального кристалла изучена дисперсия поляритонных возбуждений в цепочке пор (туннельно-связанных микрорезонаторов), содержащих атомарные нанокластеры. Исследованы особенности спектра электромагнитных возбуждений, вызванные как случайными вариациями состава атомарной подсистемы и положений микропор, так и однородной упругой деформацией 1D-решетки. Выполнено численное моделирование зависимости групповой скорости поляритонных возбуждений от концентрации структурных дефектов и параметра деформации данной неидеальной 1D-системы.

### Теоретическая модель

Опираясь на разработанный в [4,9,11] подход, рассмотрим электромагнитные возбуждения в неидеальной решетке микропор-резонаторов (фотонная подсистема), содержащих атомарные нанокластеры (квантовые точки). В дальнейшем предположим, что плотность возбужденных состояний структурных элементов в фотонной и атомарной подсистемах решетки мала. В этом случае можно ограничиться квадратичной частью  $\hat{H}^{\text{ex}}$  (описывающей элементарные возбуждения) гамильтониана  $\hat{H}$ , которая в одноуровневой модели в приближении Гайтлера–Лондона [23] в результате обобщения данных работы [9] принимает вид

$$\hat{H}^{\text{ex}} = \sum_{\substack{\mathbf{n}, \mathbf{m}, \alpha, \beta, \\ \lambda, \sigma}} D_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}^{\lambda\sigma} \hat{\Phi}_{\mathbf{n}\alpha\lambda}^+ \hat{\Phi}_{\mathbf{m}\beta\sigma} = \sum_{\substack{\alpha, \beta, \lambda, \sigma, \\ \mathbf{k}}} D_{\alpha\beta}^{\lambda\sigma}(\mathbf{k}) \hat{\Phi}_{\alpha\lambda}^+(\mathbf{k}) \hat{\Phi}_{\beta\sigma}(\mathbf{k}), \quad (1)$$

где

$$\begin{aligned} D_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}^{11} &= \hbar\omega_{\mathbf{n}\alpha}^{\text{at}} \delta_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta} + W_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}, \\ D_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}^{22} &= \hbar\omega_{\mathbf{n}\alpha}^{\text{ph}} \delta_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta} - A_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}, \\ D_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}^{12} &= D_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}^{21} = g_{\mathbf{n}\alpha} \delta_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}, \\ \hat{\Phi}_{\mathbf{n}\alpha}^{\lambda=2} &= \hat{\Psi}_{\mathbf{n}\alpha}, \quad \hat{\Phi}_{\mathbf{n}\alpha}^{\lambda=1} = \hat{B}_{\mathbf{n}\alpha}. \end{aligned} \quad (2)$$

В выражениях (1) и (2)  $\omega_{\mathbf{n}\alpha}^{\text{ph}}$  – частота фотонной моды электромагнитного возбуждения, локализованного в  $\mathbf{n}\alpha$ -м узле (резонаторе);  $\hat{\Psi}_{\mathbf{n}\alpha}^+$ ,  $\hat{\Psi}_{\mathbf{n}\alpha}$  – бозе-операторы рождения и уничтожения этой фотонной моды в узельном представлении;  $\hbar\omega_{\mathbf{n}\alpha}^{\text{at}}$  – энергия возбуждения квантовой точки в узле  $\mathbf{n}\alpha$ ;  $\hat{B}_{\mathbf{n}\alpha}$ ,  $\hat{B}_{\mathbf{n}\alpha}^+$  – бозе-операторы рождения и уничтожения этого возбуждения;  $A_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}$  – матрица резонансного взаимодействия, характеризующая перекрытие опти-

ческих полей резонаторов  $\mathbf{n}\alpha$ -го и  $\mathbf{m}\beta$ -го узлов решетки и, следовательно, определяющего вероятность туннельного перехода соответствующего электромагнитного возбуждения;  $W_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}$  – матрица резонансного взаимодействия квантовых точек в узлах  $\mathbf{n}\alpha$  и  $\mathbf{m}\beta$ ;  $g_{\mathbf{n}\alpha}(\hat{\mathbf{e}})$  – матрица резонансного взаимодействия квантовой точки в узле  $\mathbf{n}\alpha$  с локализованным в нем электромагнитным полем. Индексы  $\lambda, \sigma$  фиксируют наличие или отсутствие (при значении 2) квантовой точки в соответствующей поре.

В равенстве (1) величины  $D_{\alpha\beta}^{\lambda\sigma}(\mathbf{k})$  и  $\Phi_{\alpha\lambda}(\mathbf{k})$  имеют вид соответственно  $D_{\alpha\beta}^{\lambda\sigma}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{m}} D_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}^{\lambda\sigma} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}\alpha} - \mathbf{r}_{\mathbf{m}\beta})]$  и  $\hat{\Phi}_{\alpha\lambda}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} \hat{\Phi}_{\mathbf{n}\alpha\lambda} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{\mathbf{n}\alpha})$  ( $N$  – число элементарных ячеек исследуемой решетки). Такое представление матриц оказалось возможным в силу сохранения в рамках используемого приближения виртуального кристалла [24,25] трансляционной инвариантности системы. Заметим, что волновой вектор  $\mathbf{k}$ , характеризующий собственные состояния электромагнитных возбуждений в исследуемой системе, изменяется в пределах первой зоны Бриллюэна.

Расчет собственных значений гамильтониана (1) проведем путем его диагонализации с помощью преобразования Боголюбова–Тябликова [23]. Выполнение указанной процедуры позволяет получить выражение для дисперсионного соотношения  $\Omega(\mathbf{k})$ , определяющего спектр элементарных возбуждений:

$$\det \left\| D_{\alpha\beta}^{\lambda\sigma}(\mathbf{k}) - \hbar\Omega(\mathbf{k})\delta_{\alpha\beta}\delta_{\lambda\sigma} \right\| = 0, \quad (3)$$

а затем и соотношение для групповой скорости распространения поляритонных возбуждений  $V(\mathbf{k})$  в исследуемой системе:

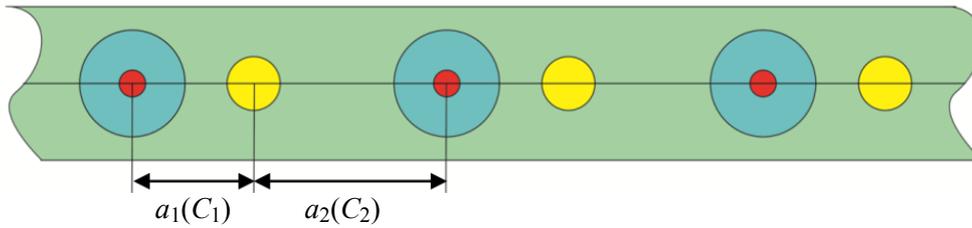
$$V(\mathbf{k}) = \frac{\partial \Omega(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}. \quad (4)$$

На основе приведенной теории ниже исследуются особенности зависимости групповой скорости элементарных электромагнитных возбуждений от концентрации структурных дефектов и однородной деформации в конкретной неидеальной пористой структуре.

## 2. Результаты и обсуждение

### 2.1. Двухподрешеточная цепочка микропор с переменным периодом

Рассмотрим модельную одномерную двухподрешеточную систему – цепочку туннельно-связанных микропор-резонаторов с переменным периодом (рис. 1). Причем поры одной из подрешеток в качестве атомарной подсистемы содержат атомарные нанокластеры (квантовые точки). Концентрации структурных дефектов, связанных со случайной вариацией расстояний между микропорами в первой и второй подрешетках, обозначим соответственно  $C_1$  и  $C_2$ .

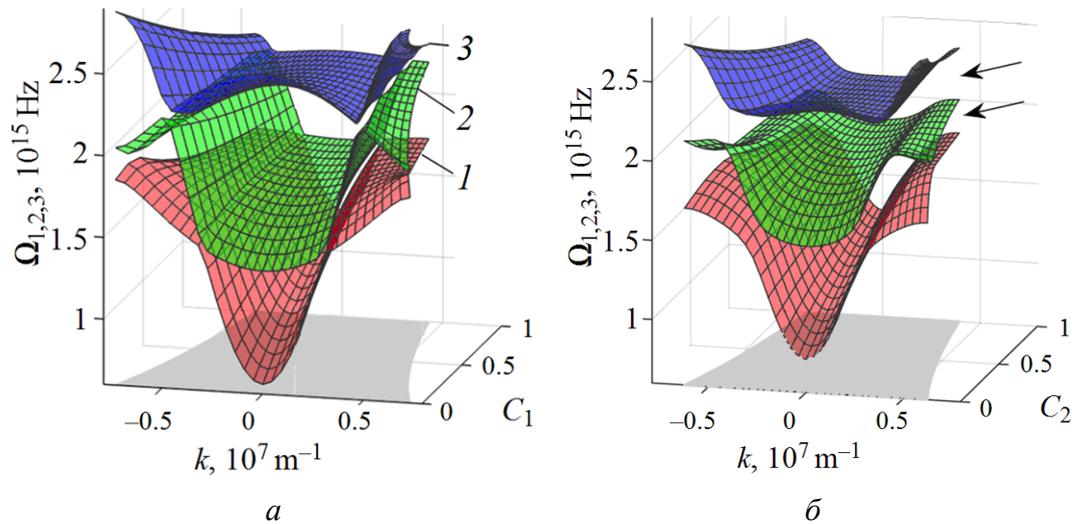


**Рис. 1.** Схематическое изображение усредненного неидеального двухподрешеточного 1D-массива микропор, первая подрешетка которого содержит одинаковые квантовые точки

В данном случае в рамках обозначенной выше теоретической модели соотношение (3), определяющее спектр поляритонных возбуждений  $\Omega(k)$  в приближении ближайших соседей, принимает вид

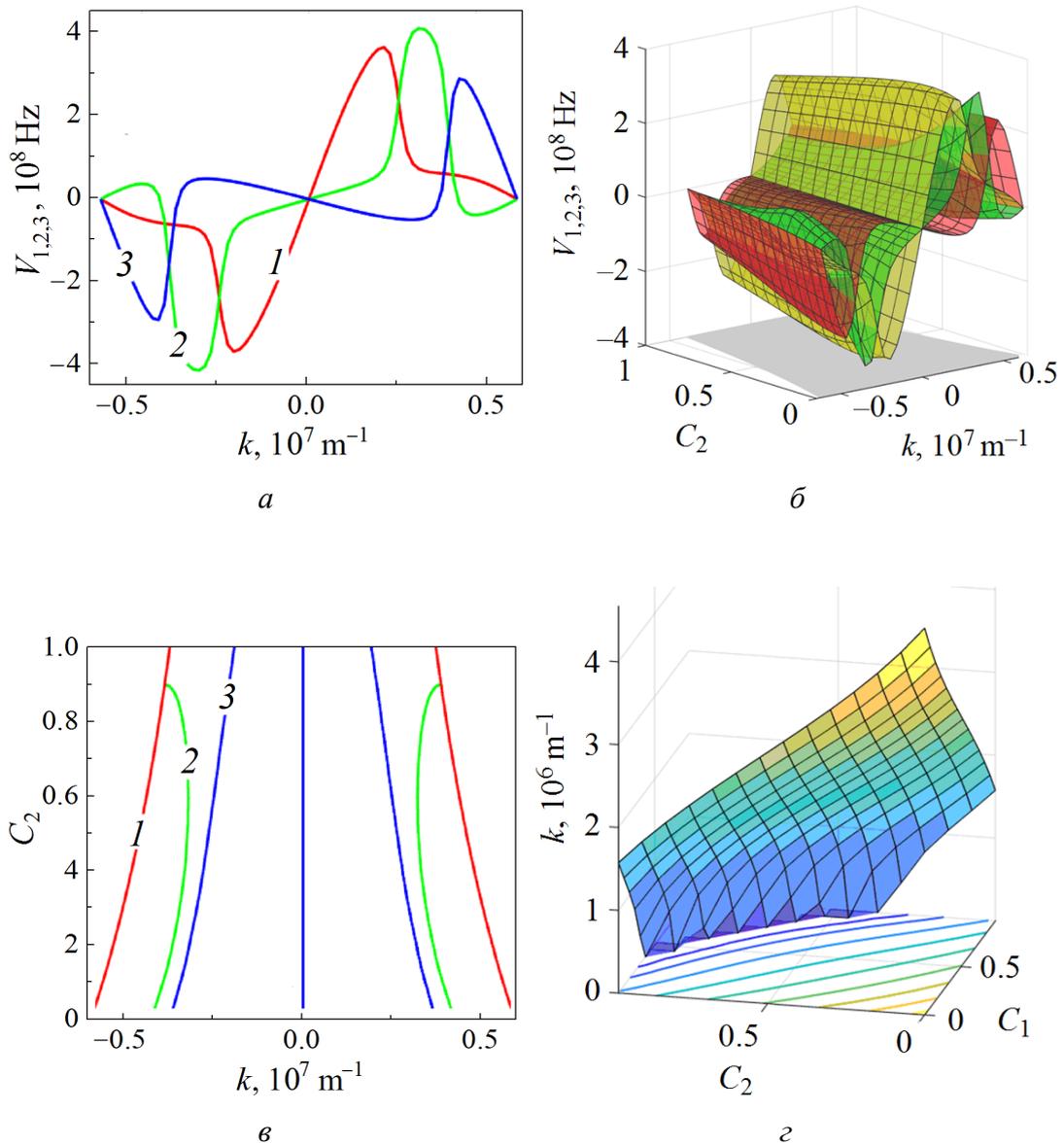
$$\begin{vmatrix} \hbar\omega_1^{\text{at}} - W_{11}(k) - \hbar\Omega(k) & 0 & g_1 & 0 \\ 0 & -\Omega(k) & 0 & 0 \\ g_1 & 0 & \hbar\omega_1^{\text{ph}} - \hbar\Omega(k) & -A_{12}(k) \\ 0 & 0 & -A_{21}(k) & \hbar\omega_2^{\text{ph}} - \hbar\Omega(k) \end{vmatrix} = 0. \quad (5)$$

На основе уравнения (5) при использовании численных значений соответствующих величин [22] получена зависимость дисперсии поляритонов  $\Omega_{1,2,3}$  от величины волнового вектора  $k$  и концентрации дефектов структуры  $C_1, C_2$  для различных значений параметра  $g \equiv g_1 / \hbar$  резонансного взаимодействия квантовой точки в узле с локализованным в нем электромагнитным полем.



**Рис. 2.** Зависимость дисперсии поляритонов  $\Omega_{1,2,3}$  от величины волнового вектора  $k$  и концентраций дефектов структуры  $C_1, C_2$ : *a* – при  $C_2 = 0, g = 10^{12}$  Hz; *б* – при  $C_1 = 0.35, g = 2 \cdot 10^{14}$  Hz. Стрелки указывают на изменение величины «бутылочного горла» в зависимости от величины  $g$

На рис. 3 отражены особенности зависимости групповой скорости распространения элементарных возбуждений в данной системе микропор от концентрации структурных дефектов. Линии уровня минимума функции  $\Omega_{1,2,3}(k, C_1, C_2)$ , получаемые из условия  $V_{1,2,3}(k, C_1, C_2) = 0$  для соответствующих значений величины  $g$ , приведены на рис. 3,в. Особый интерес представляет зависимость  $k(C_1, C_2)$ , которая следует из условия  $V_3(k, C_1, C_2) = 0$  (рис. 3,г). Этот результат важен при поиске возможности получения бозе-эйнштейновского поляритонного конденсата для значений  $k \neq 0$ .



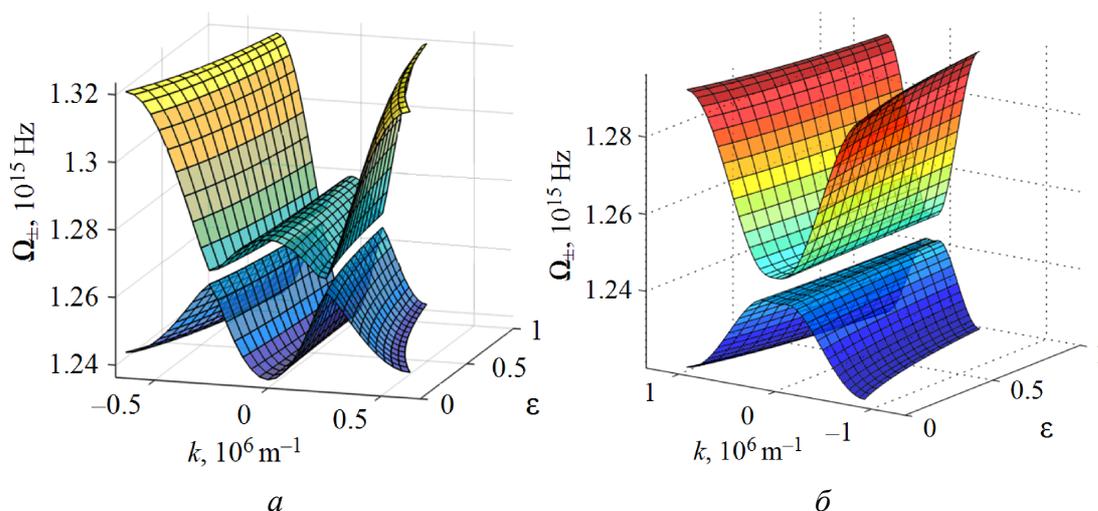
**Рис. 3.** Зависимости групповой скорости  $V_{1,2,3}(k)$ : *a* – при  $C_1 = 0.35, C_2 = 0, g = 8 \cdot 10^{13}$  Hz; *б* –  $V_{1,2,3}(k, C_2)$ ; *в* – линии уровня  $V_{1,2,3}(k, C_1, C_2) = 0$  при  $C_1 = 0.35, g = 8 \cdot 10^{13}$  Hz; *г* – зависимость  $k(C_1, C_2)$ , которая следует из соотношения  $V_3(k, C_1, C_2) = 0$

Концентрационная зависимость  $V_{1,2,3}(k, C_1, C_2)$  определяет дополнительный механизм управления скоростью распространения волновых пакетов оптических возбуждений путем варьирования параметров  $C_1, C_2$  в изучаемой неидеальной структуре.

### 2.2. Влияние однородной деформации на дисперсию поляритонных возбуждений в неидеальной цепочке микропор

Особый интерес представляет возможность регулировать распространение электромагнитных возбуждений в поляритонной структуре посредством управляемого внешнего воздействия (например, упругой деформации [10]). В качестве модельной системы рассмотрим одноподрешеточную цепочку одинаковых пор, случайным образом содержащих квантовые точки двух типов с концентрациями  $C_C^{(1)}$  и  $C_C^{(2)}$ . Причем эта цепочка находится в условиях одноосного напряжения (сжатия или растяжения), направленного вдоль ее оси. При однородном деформировании исследуемого массива, которое описывается с помощью тензора деформации  $\hat{\varepsilon}$  [11], положение каждой микропоры изменяется. Для таких деформаций постоянная  $d(\varepsilon)$  1D-решетки имеет вид  $d(\varepsilon) = (1 + \varepsilon)d_0$ , где  $d_0$  – постоянная решетки недеформированной структуры,  $\varepsilon$  – соответствующая компонента тензора  $\hat{\varepsilon}$ . При этом микропоры-резонаторы также случайным образом удалены на расстояниях между ближайшими соседями либо  $a_1(\varepsilon)$  с концентрацией  $C_T^{(1)}$ , либо  $a_2(\varepsilon)$  с концентрацией  $C_T^{(2)}$ .

Расчет поляритонного спектра  $\Omega(k, \varepsilon)$  для такой системы проведем путем диагонализации усредненного гамильтониана (1), используя теоретическую

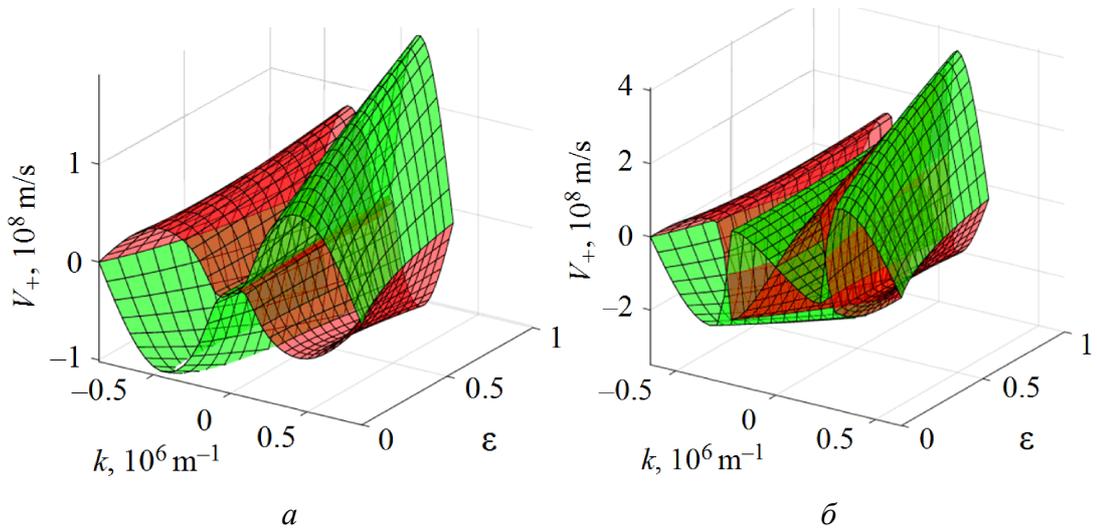


**Рис. 4.** Дисперсионная зависимость исследуемых поляритонных возбуждений  $\Omega_{\pm}(k, C_C, C_T, \varepsilon)$  в неидеальной решетке 1D-микропор-резонаторов при соответствующих значениях концентрации дефектов структуры: *a* – при  $C_C = 0.1, C_T = 0.5$ ; *б* – при  $C_C = 0.5, C_T = 0.1$

модель [11] и приближение виртуального кристалла [24,25]. В результате вышеуказанной процедуры получаем систему линейных однородных уравнений, условием разрешимости которой является равенство нулю детерминанта (3), которое в данном случае имеет вид

$$\begin{vmatrix} \hbar \langle \omega_n^{\text{at}}(\varepsilon) \rangle_C + \langle W(k, \varepsilon) \rangle_{C,T} - \hbar \Omega(k, \varepsilon) & \langle g_n(\varepsilon) \rangle_C \\ \langle g_n(\varepsilon) \rangle_C & \hbar \omega^{\text{ph}}(\varepsilon) - \langle A(k, \varepsilon) \rangle_T - \hbar \Omega(k, \varepsilon) \end{vmatrix} = 0. \quad (6)$$

Здесь  $\langle \omega_n^{\text{at}} \rangle_C = \sum_{\nu=1}^2 \omega_{\nu}^{\text{at}} C_C^{\nu}$ ,  $\langle g_n \rangle_C = g^{(1)} C_C^{(1)} + g^{(2)} C_C^{(2)}$ , причем  $C_C^{(1)} + C_C^{(2)} = 1$ ,  $C_T^{(1)} + C_T^{(2)} = 1$ .



**Рис. 5.** Зависимости групповой скорости поляритонных возбуждений  $V_+$  в исследуемой неидеальной структуре от волнового вектора  $k$ , параметра деформации  $\varepsilon$  и концентраций дефектов структуры  $C_C, C_T$ : *a* – при  $C_C = 0.4, C_T = 0.17$ ; *б* – при  $C_C = 0.1, C_T = 0.5$

Следовательно,

$$C_C^{(1)} = 1 - C_C^{(2)} \equiv C_C,$$

$$C_T^{(1)} = 1 - C_T^{(2)} \equiv C_T,$$

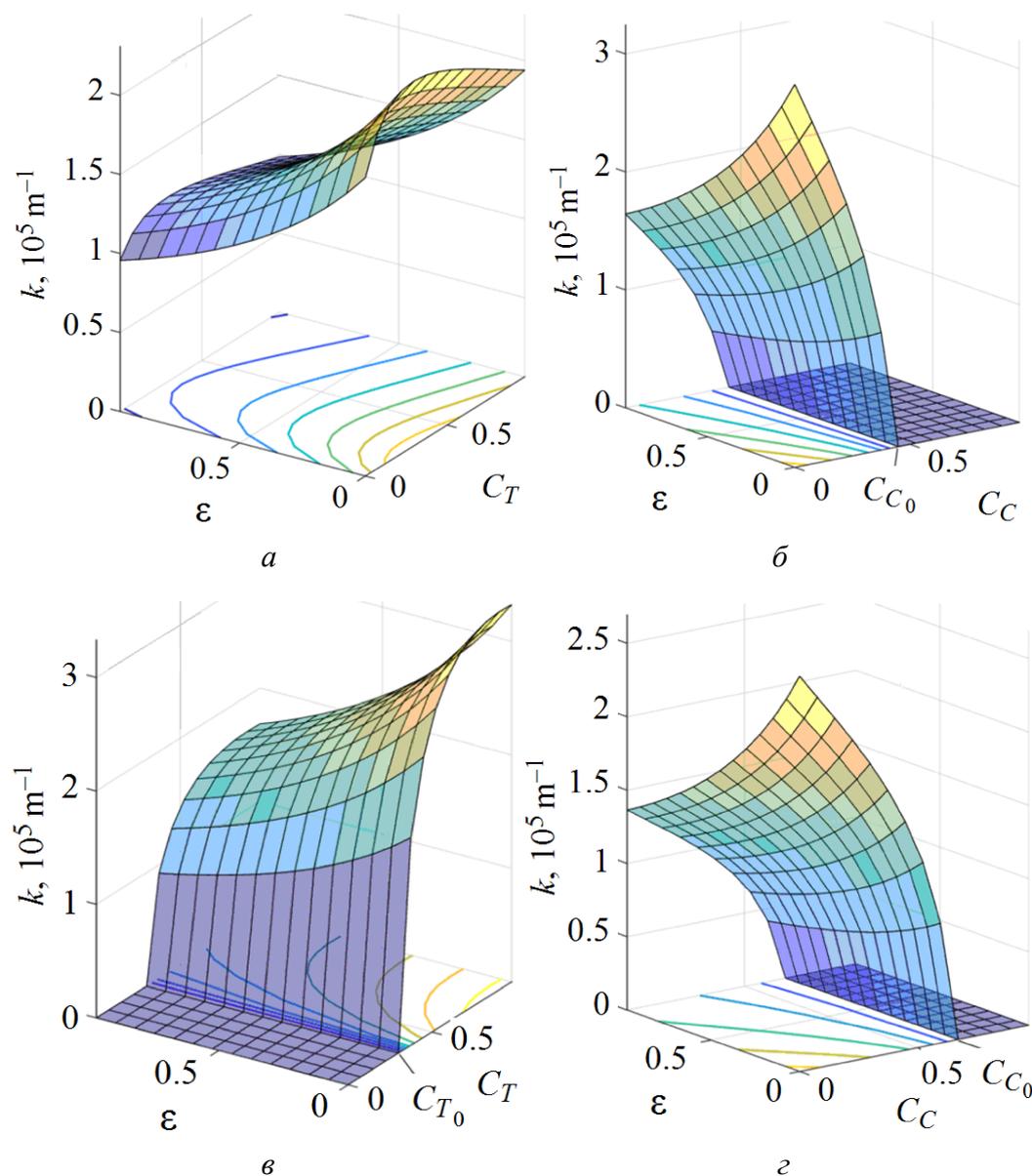
$$\langle W(k) \rangle_{C,T} = \sum_{\nu, \mu=1}^2 W^{\nu\mu}(k, \{C_T\}, \varepsilon) C_C^{\nu} C_C^{\mu},$$

$$W^{\nu\mu}(k, \{C_T\}, \varepsilon) = \sum_m \langle W_{nm}^{\nu\mu}(\varepsilon) \rangle_T \exp[ikr_{nm}(\{C_T\}, \varepsilon)].$$

Аналогично

$$A(k, \{C_T\}, \varepsilon) = \sum_m \langle A_{nm}(\varepsilon) \rangle_T \exp[ikr_{nm}(\{C_T\}, \varepsilon)],$$

где  $r_{nm}(\{C_T\}, \varepsilon) = d(\{C_T\}, \varepsilon)(n - m)$ . Угловыми скобками в (6) обозначена процедура конфигурационного усреднения массива микропор по всевозможным вариациям положений микропор  $T$  и составу квантовых точек  $C$ ,  $d(\{C_T\}, \varepsilon)$  – период «виртуальной» одномерной решетки резонаторов, полученный в результате усреднения:  $d(\{C_T\}, \varepsilon) = C_T^{(1)}a_1(\varepsilon) + C_T^{(2)}a_2(\varepsilon)$  (см. [11]). Частотные характеристики резонаторной и атомарной подсистем, а также явный вид в приближении ближайших соседей и численные значения соответствующих параметров взяты такими же, как и в работах [9–11].



**Рис. 6.** Зависимости волнового вектора  $k$  от параметра деформации  $\varepsilon$  и концентраций структурных дефектов  $C_C$ ,  $C_T$ : *a* – при  $C_C = 0.2$ , *б* –  $C_T = 0.2$ , *в* –  $C_C = 0.5$ , *г* –  $C_T = 0.5$ ;  $C_{C_0}$ ,  $C_{T_0}$  – критические значения концентраций структурных дефектов

Из уравнения (6) следует закон дисперсии  $\Omega(k, C_C, C_T, \varepsilon)$  поляритонных возбуждений в искомой неидеальной системе (рис. 4).

На рис. 5 представлены графики зависимостей групповой скорости  $V_+(k, C_C, C_T, \varepsilon)$  поляритонных возбуждений в исследуемой неидеальной структуре от концентраций дефектов  $C_C$ ,  $C_T$  и параметра деформации  $\varepsilon$ .

Анализ графиков  $\Omega(k, C_C, C_T, \varepsilon)$ , приведенных на рис. 4, показывает, что при наличии деформации в исследуемой структуре минимум функции  $\Omega_{\pm}(k, C_C, C_T, \varepsilon)$ , при котором групповая скорость  $V_+(k, C_C, C_T, \varepsilon) = 0$ , для  $k \neq 0$  достигается не для любых значений концентраций (в отличие от рассмотренной выше системы в отсутствие деформации). На рис. 6 указаны критические значения  $C_{C_0}$ ,  $C_{T_0}$  концентраций структурных дефектов, при которых происходит переход от случая *a* к случаю *b* на рис. 4.

### Заключение

Изучена модификация энергетической структуры электромагнитных возбуждений и, следовательно, оптических свойств нанокompозитного пористого материала (неидеального 1D-массива микропор-резонаторов, содержащих атомарные квантовые точки), вызванная наличием дефектов структуры и воздействием однородной упругой деформации. Исследованы особенности зависимости дисперсии и групповой скорости поляритонов от концентрации структурных дефектов и однородной деформации в модельной неидеальной пористой структуре.

Представленные результаты открывают возможность создания нового класса нанокompозитных пористых материалов – поляритонных систем, позволяющих контролировать распространение электромагнитных возбуждений в таких структурах, а следовательно, и скорость передачи сигнала в соответствующем оптоэлектронном устройстве путем управляемого внедрения в его функциональный элемент структурных дефектов и/или воздействия упругой деформацией.

1. *I. Söllner, S. Mahmoodian, S.L. Hansen, L. Midolo, A. Javadi, G. Kiršanskė, T. Pregnolato, H. El-Ella, E.H. Lee, J.D. Song, S. Stobbe, P. Lodahl*, Nat. Nanotechnol. **10**, 775 (2015).
2. *P. Lodahl*, Quantum Sci. Technol. **3**, 013001 (2018).
3. *E.S. Sedov, A.P. Alodjants, S.M. Arakelian, Y.-L. Chuang, Y.Y. Lin, W.-X. Yang, R.-K. Lee*, Phys. Rev. **A89**, 033828 (2014).
4. *J.D. Joannopoulos, S.G. Johnson, J.N. Winn, R.D. Meade*, Photonic Crystals: Modeling the Flow of Light, Princeton University Press, Princeton (2008).
5. *M.A. Kaliteevskii*, Tech. Phys. Lett. **23**, 120 (1997).
6. *K.J. Vahala*, Nature **424**, 839 (2003).
7. *S. Xia, A. Ramachandran, S. Xia, D. Li, X. Liu, L. Tang, Y. Hu, D. Song, J. Xu, D. Leykam, S. Flach, Z. Chen*, Phys Rev Lett. **121**, 263902 (2018).

8. P. Tighineanu, A.S. Sørensen, S. Stobbe, P. Lodahl, in: Quantum Dots for Quantum Information Technologies, P. Michler (Ed.), Springer International Publishing (2017), pp. 165–198.
9. A.P. Alodjants, I.O. Barino, S.M. Arakelian, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **43**, 09550 (2010).
10. S.V. Dmitriev, Y.A. Baimova, Tech. Phys. Lett. **37**, 451 (2011).
11. V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, D.A. Gurov, A.V. Kavokin, Superlattices Microstruct. **120**, 642 (2018).
12. P.W. Milonni, Fast Light, Slow Light and Left-Handed Light, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia (2005).
13. Z.S. Yang, N.H. Kwong, R. Binder, A.L. Smirl, J. Opt. Soc. Am. **B22**, 2144 (2005).
14. H. Gersen, T.J. Karle, R.J.P. Engelen, W. Bogaerts, J.P. Korterik, N.F. van Hulst, T.F. Krauss, L. Kuipers, Phys. Rev. Lett. **94**, 073903 (2005).
15. A.V. Turukhin, V.S. Sudarshanam, M.S. Shahriar, J.A. Musser, B.S. Ham, P.R. Hemmer, Phys. Rev. Lett. **88**, 023602 (2002).
16. U. Vogl, M. Weitz, Phys. Rev. **A78**, 011401 (2008).
17. М.С. Бродин, Э.Н. Мясников, С.В. Марисова, Поляритоны в кристаллооптике, Наукова думка, Киев (1984).
18. T. Aoki, B. Dayan, E. Wilcut, W.P. Bowen, A.S. Parkins, T.J. Kippenberg, K.J. Vahala, H.J. Kimble, Nature **443**, 671 (2006).
19. M.J. Hartmann, F.G.S.L. Brandão, M.B. Plenio, Nature **2**, 849 (2006).
20. L. Zhou, J. Lu, C.P. Sun, Phys. Rev. **A76**, 012313 (2007).
21. V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, M.V. Sychanova, A.V. Kavokin, Sci. Rep. **4**, 6945 (2014).
22. В.В. Румянцев, С.А. Федоров, К.В. Гуменник, Ю.А. Паладян, ЖТФ **90**, 850 (2020).
23. В.М. Агранович, Теория экситонов, Наука, Москва (1968).
24. J.M. Ziman, Models of disorder: The Theoretical Physics of Homogeneously Disordered Systems, Cambridge University Press (1979).
25. V.F. Los', Theor. Math. Phys. **73**, 1076 (1987).

V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, A.E. Rybalka

## GROUP VELOCITY OF PROPAGATION OF ELECTROMAGNETIC EXCITATIONS IN AN IMPERFECT 1D LATTICE OF MICROPORES

Propagation of polariton excitations in a chain of pores is considered. The pores are treated as tunnel connected microresonators containing atomic nanoclusters (quantum points). Within the frameworks of the virtual crystal approximation, specific features of the spectrum of electromagnetic excitations are analyzed that are emerged due to both random variations of the composition of the atomic subsystem and uniform elastic deformation of the tested 1D-structure. The dependence of the group velocity of polariton excitations on the structure defect concentration and the deformation parameter of the tested imperfect system is modeled.

**Keywords:** imperfect 1D photonic crystal, micropores, quantum dots, polaritons, approximation of the virtual crystal

**Fig. 1.** Scheme of an average imperfect two-sublattice 1D-array of micropores, with the first sublattice containing identical quantum dots

**Fig. 2.** Dependence of polariton dispersion  $\Omega_{1,2,3}$  on the wavevector  $k$  and structure defect concentration  $C_1, C_2$ :  $a$  – at  $C_2 = 0.1, g = 10^{12}$  Hz;  $\bar{b}$  – at  $C_1 = 0.35, g = 2 \cdot 10^{14}$  Hz. The arrows mark the change of the bottle-neck size with respect to  $g$

**Fig. 3.** Group velocity  $V_{1,2,3}(k)$ :  $a$  – at  $C_1 = 0.35, C_2 = 0, g = 8 \cdot 10^{13}$  Hz;  $\bar{b}$  –  $V_{1,2,3}(k, C_2)$ ;  $\bar{c}$  – lines of level  $V_{1,2,3}(k, C_1, C_2) = 0$  at  $C_1 = 0.35, g = 8 \cdot 10^{13}$  Hz;  $\bar{z}$  –  $k(C_1, C_2)$  determined by relation  $V_3(k, C_1, C_2) = 0$

**Fig. 4.** Dispersion dependence of the studied polariton excitations  $\Omega_{\pm}(k, C_C, C_T, \varepsilon)$  in an imperfect lattice of 1D-micropores/resonators at the related structure defect concentration:  $a$  – at  $C_C = 0.1, C_T = 0.5$ ;  $\bar{b}$  – at  $C_C = 0.5, C_T = 0.1$

**Fig. 5.** Group velocity of polariton excitations  $V_+$  in the tested imperfect structure on wavevector  $k$ , deformation parameter  $\varepsilon$  and structure defect concentration  $C_C, C_T$ :  $a$  – at  $C_C = 0.4, C_T = 0.17$ ;  $\bar{b}$  – at  $C_C = 0.1, C_T = 0.5$

**Fig. 6.** Dependence of wavevector  $k$  on deformation parameter  $\varepsilon$  and concentration of the structural defects  $C_C, C_T$ :  $a$  – at  $C_C = 0.2, \bar{b}$  –  $C_T = 0.2, \bar{c}$  –  $C_C = 0.5, \bar{z}$  –  $C_T = 0.5$ ;  $C_{C_0}, C_{T_0}$  – critical concentrations of the structure defects

PACS: 71.70.-d, 75.10.Dq, 75.30.Et, 76.30.-v

В.В. Шаповалов<sup>1</sup>, В.А. Шаповалов<sup>2</sup>, А.Н. Юрасов<sup>3</sup>,  
В.И. Вальков<sup>2</sup>, Ю.А. Службин<sup>2</sup>, Т.В. Дрокина<sup>4</sup>, А.М. Воротинов<sup>4</sup>

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИТНЫХ НАНОЗОНДОВ S-ИОНОВ  
МАРГАНЦА КАК РЕЗУЛЬТАТ СТРУКТУРНОЙ  
НЕЭКВИВАЛЕНТНОСТИ В МОНОКРИСТАЛЛЕ ШПИНЕЛИ  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$

<sup>1</sup>Организация «Математика для Америки», Нью Йорк, США

<sup>2</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

<sup>3</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, Москва

<sup>4</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского РАН, Красноярск

Статья поступила в редакцию 3 апреля 2021 года

*Показано распределение ионов марганца  $\text{Mn}^{2+}$  по подрешеткам и структурно неэквивалентным положениям в элементарной ячейке кристаллической решетки монокристалла литий-галлиевой шпинели  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ . Такое распределение и самоорганизация элементарной ячейки монокристалла происходят в процессе его роста и определяют свойства как моно-, так и нанокристаллических веществ. Самоорганизация и распределение обеспечиваются специальной технологией и проявляются в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).*

**Ключевые слова:** электронный парамагнитный резонанс, монокристалл шпинели, элементарная ячейка кристаллической решетки, структурно неэквивалентные положения ионов

### Введение

В настоящее время ведется активное изучение шпинелей, обусловленное их широким научным и технологическим применением [1–8]. Разработка оптимальной технологии синтеза нанокристаллических материалов возможна на основе исследования свойств монокристаллов шпинелей того же состава.

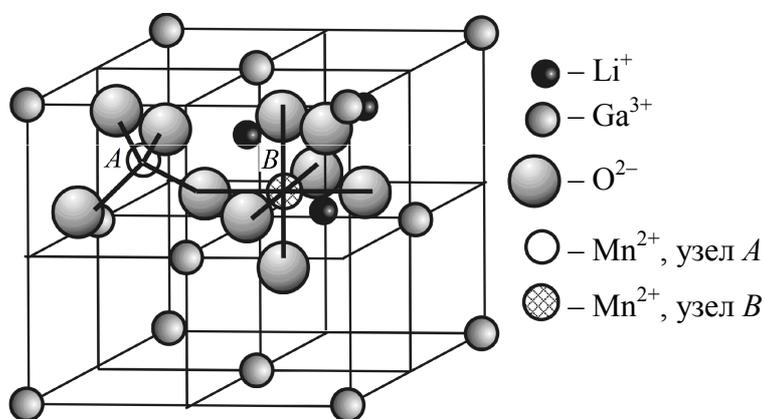
В работе [1] изучены магнитные свойства и структура шпинели  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Авторами [2] обсуждаются проблемы достоверного описания структуры химических соединений, в частности  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Исследование свойств нанопорошков  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  позволяет значительно улучшить механические, оптические, люминесцентные и другие функциональные характеристики материалов шпинелей. Так, прозрачная (от ультрафиолетовой до средней инфракрасной области спектра) наноструктурная керамика  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  служит превосходным бронематериалом для защиты авиационной, космической и на-

земной техники от разрушения, а также личного состава – от пуль и поражающих осколков. Она может применяться в качестве оптического диэлектрического материала в различных электронных приборах и устройствах, а также подложек для получения полупроводниковых пленок в интегральных электронных схемах.

В работах [3–6] рассматриваются условия синтеза исходных порошков, в [7] проведено экспериментальное исследование и теоретическое обсуждение распределения введенных магнитных ионов и их локальной симметрии. Авторами [3,8–11] тщательно изучены свойства нанокристаллов  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ , допированных ионами кобальта. В работах [12–18] представлены результаты исследований, выполненных с целью более глубокого понимания структуры шпинелей. Последние обладают целым рядом необычных физико-химических свойств, которые обращают на себя внимание специалистов благодаря возможностям их технологического применения. В частности, это высокая химическая и термическая стабильность, электросопротивление, квантовый выход; повышенная твердость; низкотемпературная спекаемость и др. [19,20].

Соединения со структурой шпинели характеризуются катионным распределением между тетраэдрическим (*A*) и октаэдрическим (*B*) типами положений. Исходя из этого, различают шпинели:

- 1) нормальные, когда все двухвалентные ионы металла находятся в *A*-положениях:  $\text{Me}^{2+}[\text{Me}^{3+}_2]\text{O}_4$  (в квадратных скобках обозначены ионы в *B*-положениях), например магний-алюминиевая шпинель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [22];
- 2) обращенные, когда все двухвалентные ионы металла находятся в *B*-положениях:  $\text{Me}^{3+}[\text{Me}^{2+}\text{Me}^{3+}]\text{O}_4$ , например литий-галлиевая шпинель  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  [3,21] (рис. 1);
- 3) промежуточные (смешанные) между нормальным и обращенным распределениями, когда в тетраэдрических положениях одновременно находятся и двух-, и трехвалентные катионы.



**Рис. 1.** Элементарная ячейка монокристалла обращенной литий-галлиевой шпинели  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ . В двух из восьми подрешеток для вводимых ионов марганца показаны два типа узлов: *A* – в центре тетраэдра, образованного четырьмя ионами кислорода, и *B* – в центре октаэдра, образованного шестью ионами кислорода

Литий-галлиевая шпинель может существовать в упорядоченном и неупорядоченном состояниях. Вводимые парамагнитные ионы способны замещать как ионы  $Ga^{3+}$  в координации с тетраэдрической симметрией, так и ионы  $Li^+$  и  $Ga^{3+}$  в октаэдрической координации. Поэтому в данной шпинели могут одновременно реализоваться окта- и тетраэдрическое окружения для одного и того же иона. Изменение окружения от октаэдрического к тетраэдрическому приводит к изменению знака кристаллического поля и, следовательно, к обращению орбитальных уровней. Кроме того, если в решетке имеется один тип катионов, то в этом случае предполагается только один способ построения решетки кристалла. В противном случае возникают различные способы катионного распределения, и существует возможность создания композиционно-сложной системы.

Свойства материалов определяются ориентацией магнитных осей ионов относительно кристаллографических осей моно- или нанокристалла, количеством возможных структурно неэквивалентных положений ионов в элементарной ячейке, а также симметрией кристаллического поля в месте нахождения магнитного иона.

В данной работе применен один из наиболее информативных методов исследования электронной структуры соединений с точечными примесями – метод ЭПР [23]. Проблема расшифровки исследуемых спектров ЭПР заключается в том, что вместо одного спектра магнитного иона в монокристаллах шпинелей наблюдается в несколько раз большее количество линий тонкой структуры. Это происходит вследствие наличия неэквивалентных комплексов с магнитными зондами в координационных соединениях.

Цель работы – исследование самоорганизации элементарной ячейки монокристалла обращенной шпинели  $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$  и распределения допируемых магнитных ионов  $Mn^{2+}$  по неэквивалентным положениям во время роста монокристалла, что определяет свойства как моно-, так и нанокристаллических веществ.

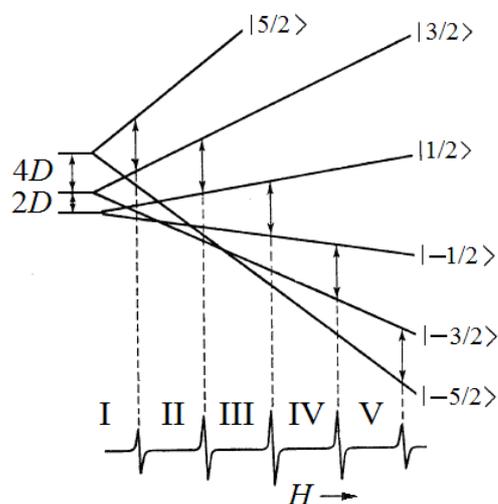
## 1. Результаты исследования

Структурная и магнитная неэквивалентность ионов марганца в монокристаллах литий-галлиевой шпинели изучена методом ЭПР. Методика работает с хорошей точностью при допировании магнитными зондами до 0.1 wt%. Рассмотрена детальная картина электрического потенциала внутри наноконцентрационного комплекса монокристалла шпинели с ионами марганца.

Возникновение самоорганизованных структур происходит в процессе роста кристалла в результате предпочтения иона занимать определенное положение в элементарной ячейке относительно кристаллографических осей. В результате существуют, как минимум, восемь возможностей получения новых материалов с определенной позицией ионов марганца, поскольку в элементарной ячейке монокристалла допированные ионы марганца обладают различными предпочтительными возможностями для распределения в четырех тетраэдрах, замещая ионы  $Ga^{3+}$ , и в четырех октаэдрах, замещая ионы  $Li^+$ .

Двухвалентный марганец имеет электронную конфигурацию  $A(3d^5)$ . Магнитная  $d$ -оболочка заполнена наполовину, орбитальный момент  $L = 0$ , электронный спин  $S = 5/2$ . Основное спектроскопическое состояние  ${}^6S_{5/2}$  орбитально не вырождено и в кубическом кристаллическом поле в первом приближении теории возмущений не расщепляется. Нижний уровень является орбитальным синглетом, который шестикратно вырожден по спину. Спектр ЭПР наблюдается в широкой области температур при любой симметрии кристаллического поля. Фактор спектроскопического расщепления  $g$  почти изотропен и слабо отклоняется от фактора свободного электрона.

Кристаллическое поле не снимает спинового вырождения, и во внешнем магнитном поле существует шесть равноотстоящих уровней энергии. На рис. 2 показано схематическое расположение энергетических состояний иона марганца  $Mn^{2+}$  в монокристалле при параллельной ориентации магнитного поля. Наблюдается тонкая структура спектра ЭПР в виде 5 линий, соответствующих правилам разрешенных переходов  $\Delta M \pm 1$ . Центральная линия соответствует переходу  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  с  $g = 2$  и является изотропной для моно- и немонокристаллов. Остальные 4 линии анизотропны для монокристаллов.



**Рис. 2.** Энергетические уровни и разрешенные переходы для иона марганца  $Mn^{2+}$  в монокристалле шпинели  $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$  с магнитным полем  $H$ , параллельным главной магнитной оси иона. Стрелками показаны квантовые переходы между энергетическими уровнями с начальными расщеплениями  $4D$  и  $2D$ . Римскими цифрами обозначены линии тонкой структуры спектра ЭПР

Марганец представляет собой один устойчивый изотоп с массовым числом 55, ядро которого имеет спин  $I = 5/2$ ,  $d$ -электроны в этом случае подвержены воздействию не только внешнего магнитного поля, но и поля ядра. Каждый из  $2S + 1$  уровней парамагнитного иона расщепится на  $2I + 1$  подуровней. Таким образом, всего окажется  $(2S + 1)(2I + 1) = 36$  уровней, между которыми (в силу правила отбора  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0$ ) возможны  $5 \times 6 = 30$  переходов. В кристаллическом поле при выполнении условия сильного поля наблюдается тонкая структура спектра из 5 линий.

Спектр ЭПР ионов марганца  $Mn^{2+}$  (концентрация 0.1% по весу шихты) в шпинели  $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$  исследовали в два этапа.

На *первом* этапе изучали спектр ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  в порошке шпинели на частоте 72 GHz при  $T = 4.2$  К (рис. 3). Спектр представляет собой широкую линию шириной  $\Delta H \approx 1000$  G, на которую наложена узкая линия шириной  $\Delta H \approx 460$  G с разрешенной сверхтонкой структурой, и описывается спин-гамильтонианом [23]:

$$H = g\beta HS + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + ASI. \quad (1)$$

Без учета сверхтонкой структуры в спектрах ЭПР монокристаллов при выполнении условия сильного поля наблюдается 5 переходов (см. рис. 2), соответствующих правилу отбора  $\Delta M_S = 1$ :

$$\begin{aligned} \pm 5/2 \rightarrow \pm 3/2, \quad h\nu &= g\beta H \pm 2D(3\cos^2\theta - 1), \\ \pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2, \quad h\nu &= g\beta H \pm D(3\cos^2\theta - 1), \\ +1/2 \rightarrow -1/2, \quad h\nu &= g\beta H. \end{aligned} \quad (2)$$

Узкая линия с разрешенной сверхтонкой структурой относится к переходу  $1/2 \rightarrow -1/2$ . Широкая линия представляет собой усредненную тонкую структуру переходов  $\pm 5/2 \rightarrow \pm 3/2$ ,  $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ . Максимальное расстояние между линиями спектра ЭПР указанных переходов согласно уравнению (2) соответствует величине  $4D$ . Отсюда получаем  $D \approx 250$  G. Константа сверхтонкой структуры спектра ЭПР  $A \approx 80$  G.

Затем на частоте 72 GHz измерен спектр ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  (0.1%) в монокристаллах  $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$  для случая, когда магнитное поле  $H_0$  параллельно кристаллографической оси  $\langle 111 \rangle$  (рис. 4). Спектр представляет собой широкую линию, на которой видны разрешенные тонкая и сверхтонкая структуры. По ним можно уточнить константу  $D$ . Расстояние между крайними (при отсчете от  $g = 2$ ) линиями сверхтонкой структуры перехода  $\pm 5/2 \rightarrow \pm 3/2$  составляет 1250 G. Следовательно, расстояние между линиями перехода  $\pm 5/2 \rightarrow \pm 3/2$  составляет 850 G. Отсюда уточненная величина  $D \approx 212$  G.

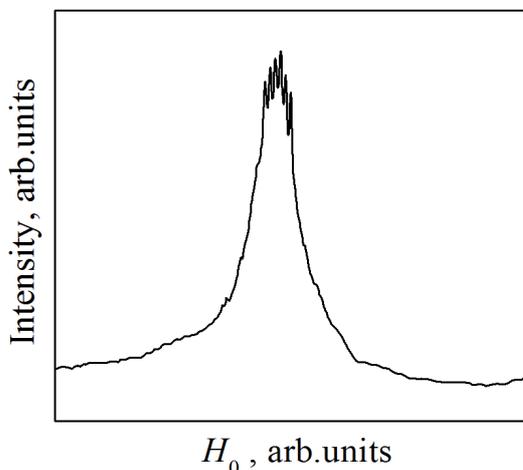
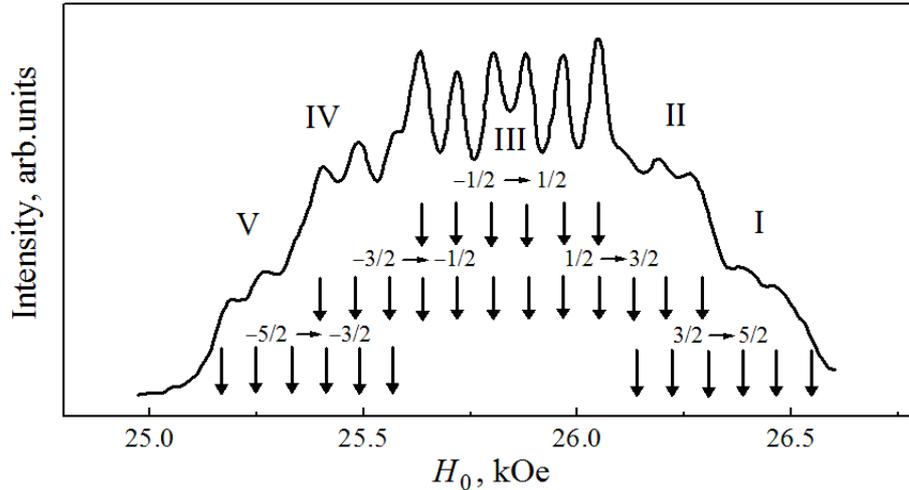


Рис. 3. Спектр ЭПР в порошке нанокристаллов  $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ , легированных 0.1%  $Mn^{2+}$ , на частоте 72 GHz при  $T = 4.2$  К



**Рис. 4.** Спектр ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  в монокристаллах  $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$  при  $T = 4.2$  К на частоте 72 GHz,  $H_0 \parallel \langle 111 \rangle$ . Указаны переходы (см. уравнение (2)) и соответствующие им линии тонкой структуры (I–V), каждая из которых расщеплена на 6 линий сверхтонкой структуры ( $\downarrow$ )

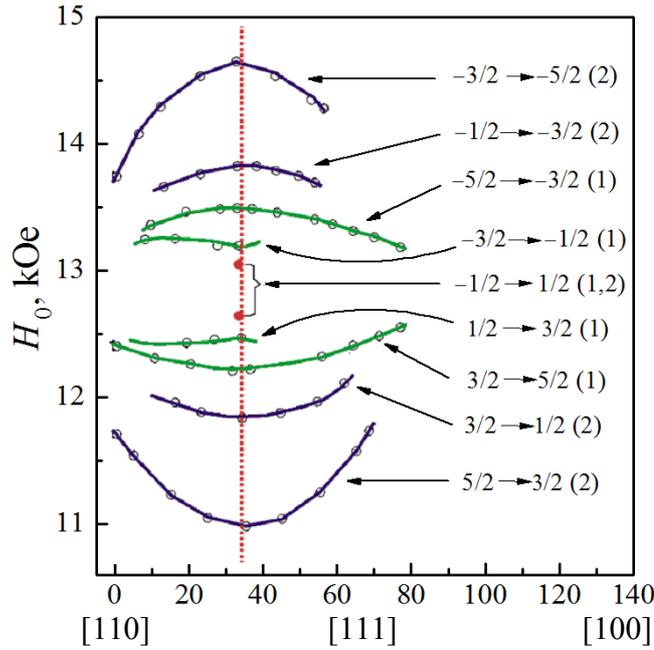
Второй этап изучения спектра ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  в монокристалле  $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$  проводили на частоте 37 GHz при  $T = 77$  К (гелиевые и комнатные температуры играли вспомогательную роль) (рис. 5). Наблюдали два спектра ЭПР разной интенсивности, обязанных ионам двухвалентного марганца. Оба спектра имеют разрешенные тонкую и сверхтонкую структуры. Пиковая интенсивность основного спектра более чем в 30 раз выше, чем у второго (слабого) спектра. Переходы  $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$  обоих спектров с указанной точностью совпадают. В перпендикулярной ориентации четко разрешены только линии переходов  $\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$ ;  $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$  обоих спектров.

На рис. 5 представлена угловая зависимость положения в магнитном поле линий спектра ЭПР двух центров ионов  $Mn^{2+}$  в плоскости  $\{110\}$  для одного структурно и магнитно неэквивалентного положения  $Mn^{2+}$  при  $T = 77$  К. Анализ зависимости показал, что в элементарной ячейке имеются по 4 магнитно-неэквивалентных положения для каждого центра ионов  $Mn^{2+}$ , спектр которых можно описать спиновым гамильтонианом

$$H = g\beta HS + \frac{1}{3}b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{60}b_4^0 O_4^0 + ASI, \quad (3)$$

где  $g$ ,  $b_n^m$  и  $A$  – константы спинового гамильтониана;  $S = 5/2$ ;  $I = 5/2$ ;  $O_n^m$  – спиновые операторы четных степеней, число которых зависит от симметрии кристаллического поля, а степень – от величины спина. В дальнейшем используем операторы [24]:

$$\begin{aligned} O_2^0 &= 3S_z^2 - S(S+1), \\ O_4^0 &= 35S_z^4 - [30S(S+1) - 25]S_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2. \end{aligned} \quad (4)$$



**Рис. 5.** Угловая зависимость положения линий спектра ЭПР двух центров ионов  $Mn^{2+}$  в плоскости  $\{110\}$  для одного положения при  $T = 77$  К. Экспериментальные точки соответствуют последней линии сверхтонкой структуры (при отсчете от  $g = 2$ ). В скобках указаны переходы для основного (1) и слабого (2) центров

Константы  $b_n^m$ , имеющие смысл начальных расщеплений, связаны с традиционными константами  $D$  и  $F$  следующим образом:

$$b_2^0 = D, \quad b_4^0 = \frac{1}{4}F. \quad (5)$$

Для нахождения энергетических уровней воспользуемся матрицей энергии спинового гамильтониана (1) (матрица и ее элементы при  $S = 5/2$  и  $I = 5/2$  представлены в работе [24]).

Запишем уровни энергий:

$$\begin{aligned} W_{\pm 5/2} &= \frac{10}{3}b_2^0 + b_4^0 \pm \frac{5}{2}g\beta H, \\ W_{\pm 3/2} &= -\frac{2}{3}b_2^0 - 3b_4^0 \pm \frac{3}{2}g\beta H, \\ W_{\pm 1/2} &= -\frac{8}{3}b_2^0 + 2b_4^0 \pm \frac{1}{2}g\beta H. \end{aligned} \quad (6)$$

С учетом правила отбора  $\Delta M = \pm 1$  разности энергий для наблюдаемых переходов тонкой структуры будут следующими:

$$\begin{aligned} h\nu &= W_{5/2} - W_{3/2} = g\beta H + 4b_2^0 + 4b_4^0, \\ h\nu &= W_{3/2} - W_{1/2} = g\beta H + 2b_2^0 - 5b_4^0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 h\nu &= W_{1/2} - W_{-1/2} = g\beta H, \\
 h\nu &= W_{-1/2} - W_{-3/2} = g\beta H - 2b_2^0 + 5b_4^0, \\
 h\nu &= W_{-3/2} - W_{-5/2} = g\beta H - 4b_2^0 - 4b_4^0.
 \end{aligned}
 \tag{7}$$

Магнитные поля переходов тонкой структуры (7) запишем как

$$\begin{aligned}
 H_1 &= H_0 - 4b_2^0 - 4b_4^0, \\
 H_2 &= H_0 - 2b_2^0 + 5b_4^0, \\
 H_3 &= H_0, \\
 H_4 &= H_0 + 2b_2^0 - 5b_4^0, \\
 H_5 &= H_0 + 4b_2^0 - 4b_4^0.
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

Для определения  $b_2^0$  и  $b_4^0$  составим систему двух уравнений:

$$\begin{aligned}
 H_5 - H_1 &= 8b_2^0 + 8b_4^0, \\
 H_4 - H_2 &= 4b_2^0 - 10b_4^0.
 \end{aligned}
 \tag{9}$$

Измерения первого (основного) и второго (слабого) спектров ЭПР ионов  $\text{Mn}^{2+}$  при  $T = 77$  К и обработка их по вышеизложенной методике показали, что константы спин-гамильтониана имеют следующие значения:

– для основного спектра:

$$\begin{aligned}
 g &= 2.001 \pm 0.003, \\
 b_2^0 &= (92 \pm 9) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \\
 b_4^0 &= (4.7 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \\
 A &= (76.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1};
 \end{aligned}
 \tag{10}$$

– для второго спектра:

$$\begin{aligned}
 g &= 2.001 \pm 0.004, \\
 b_2^0 &= (368 \pm 7) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \\
 b_4^0 &= (6 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \\
 A &= (82 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}.
 \end{aligned}
 \tag{11}$$

Главная ось кристаллического поля в обоих случаях направлена вдоль кристаллографической оси  $\langle 111 \rangle$ .

В силу того, что недиагональные матричные элементы равны нулю, уровни энергии относятся к чистым состояниям и характеризуются волновой функцией  $\Psi_{M,m}$  с  $M = \pm 5/2; \pm 3/2; \pm 1/2$  и  $m = \pm 5/2; \pm 3/2; \pm 1/2$ .

Спектр иона  $\text{Mn}^{2+}$  в одном структурно неэквивалентном положении для обоих центров состоит из 30 линий.

В случае, когда микроволновое поле направлено вдоль магнитной оси  $x$ , учитывая, что

$$\hat{S}_x |M\rangle = (\hat{S}_+ |M\rangle + \hat{S}_- |M\rangle),$$

где

$$\begin{aligned} \hat{S}_+ |M\rangle &= [S(S+1) - M(M+1)]^{1/2} |M+1\rangle, \\ \hat{S}_- |M\rangle &= [S(S+1) - M(M-1)]^{1/2} |M-1\rangle, \end{aligned} \quad (12)$$

вероятности переходов между уровнями энергий запишем в виде

$$\begin{aligned} W_{-5/2} \leftrightarrow W_{-3/2} &: \frac{1}{2} g_x \beta H \left\langle -\frac{5}{2} \left| \hat{S} \right| -\frac{3}{2} \right\rangle = \frac{\sqrt{5}}{2} g_x \beta H, \\ W_{-3/2} \leftrightarrow W_{-1/2} &: \frac{1}{2} g_x \beta H \left\langle -\frac{3}{2} \left| \hat{S} \right| -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{\sqrt{8}}{2} g_x \beta H, \\ W_{-1/2} \leftrightarrow W_{1/2} &: \frac{1}{2} g_x \beta H \left\langle -\frac{1}{2} \left| \hat{S} \right| \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{\sqrt{9}}{2} g_x \beta H, \\ W_{1/2} \leftrightarrow W_{3/2} &: \frac{1}{2} g_x \beta H \left\langle \frac{1}{2} \left| \hat{S} \right| \frac{3}{2} \right\rangle = \frac{\sqrt{8}}{2} g_x \beta H, \\ W_{3/2} \leftrightarrow W_{5/2} &: \frac{1}{2} g_x \beta H \left\langle \frac{3}{2} \left| \hat{S} \right| \frac{5}{2} \right\rangle = \frac{\sqrt{5}}{2} g_x \beta H. \end{aligned} \quad (13)$$

Интенсивности переходов тонкой структуры спектра будут соответственно  $5 : 8 : 9 : 8 : 5$ , а сверхтонкой структуры в пределах каждой линии тонкой структуры будут одинаковы (см. рис. 4) ввиду того, что уровни энергии относятся к чистым состояниям и недиагональные матричные элементы равны нулю.

Знак константы  $b_2^0$  второго спектра определен из измерений интенсивностей линий I и V при температурах 300 и 4.2 К. При понижении температуры от 300 до 4.2 К интенсивность линии I по сравнению с линией V возрастает на порядок, что свидетельствует о том, что знак отрицателен.

Знак константы  $b_2^0$  первого спектра определен аналогично. При понижении температуры от комнатной до гелиевой интенсивности линий IV и V растут по сравнению с интенсивностями линий I и II соответственно. Из рис. 4 видно, что при  $T = 4.2$  К интенсивности линий IV и V больше интенсивностей линий I и II спектра. Поэтому для основного спектра знак  $b_2^0$  положителен.

### 3. Обсуждение результатов

В проведенных экспериментальных исследованиях наблюдали два типа спектров ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  с разрешенными тонкой и сверхтонкой структу-

рами. Спектр одного (из четырех) структурно неэквивалентного положения для тетра- и октацентров состоит из 30 линий (пять линий тонкой структуры (см. рис. 2)), каждая из которых состоит из 6 линий сверхтонкой структуры (рис. 4). Таким образом, в спектрах ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  в монокристаллах наблюдаются 40 линий тонкой структуры и 240 линий сверхтонкой структуры, а в нанокристаллических материалах (порошки, пленки, полимеры и т.д.) – только одна линия тонкой структуры и 6 линий сверхтонкой структуры.

Изучение этих спектров позволило сделать вывод о существовании в монокристаллах  $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4: Mn^{2+}$  двух центров – тетра- и октаэдрического. Различие пиковых интенсивностей линий более чем в 30 раз свидетельствует о преимущественном образовании ионами  $Mn^{2+}$  тетраэдрического типа центров, где начальные расщепления согласно полученным константам в 4 раза меньше, чем в октаэдрическом центре. Это объясняется тем, что в принятой нами модели кристаллического поля величина потенциала кубического кристаллического поля тетраэдрической симметрии составляет 4/9 от величины потенциала поля октаэдрической симметрии [24]. Поэтому схема расщепления энергетических уровней иона, находящегося в тетраэдрическом поле, будет обращенной, а величина расщепления заметно меньше по сравнению с ионами в октаэдрическом поле. Знаки констант  $b_2^0$  для тетра- и октаположений будут противоположными.

Результаты эксперимента позволяют предположить, что первый спектр обязан центру  $Mn^{2+}$ , занимающему тетраузел. Второй же спектр принадлежит иону  $Mn^{2+}$ , занимающему октаузел. Это предположение основано на таких фактах:

- 1) величины констант  $b_2^0$  и  $b_4^0$  первого спектра меньше соответствующих констант второго спектра;
- 2) знак  $b_2^0$  первого спектра противоположен знаку  $b_4^0$  второго спектра;
- 3) константы  $A$  сверхтонкой структуры первого спектра меньше, чем второго.

Октаузлы в матрице  $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$  характеризуются наличием либо  $Li^+$ , либо  $Ga^{3+}$ . Наиболее вероятно, что ионы октаэдрического  $Mn^{2+}$  замещают ионы  $Li^+$  по следующим соображениям:

1. Наблюдаемый спектр имеет аксиальную симметрию, что характерно для октаузла  $Li^+$ .
2. Характеристические расстояния анион–катион составляют 2.135 для  $Li^+$ , 1.993 – для  $Ga^{3+}$ , 2.220 – для  $Mn^{2+}$ . Поэтому иону  $Mn^{2+}$  энергетически более выгодно заместить ион  $Li^+$ , чем  $Ga^{3+}$ .
3. Благодаря наличию наполовину заполненной электронной оболочки и небольшого положительного заряда ионы  $Mn^{2+}$  не проявляют тенденции к образованию ковалентных комплексов. Как свидетельствуют наши исследования спектра ЭПР ионов  $Co^{2+}$ , ковалентность октаузла  $Ga^{3+}$  выше, чем октаузла  $Li^+$ .

В спектрах ЭПР ионов марганца в монокристаллах шпинелей  $ZnAl_2O_4$  и  $MgAl_2O_4$  ионы  $Mn^{2+}$  склонны к тетраэдрической концентрации [25–27]. В исследованной нами литий-галлиевой шпинели  $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$  ионы  $Mn^{2+}$  находятся в окта- и тетраэдрах. Однако интенсивность спектра ЭПР в тетраэдрах в 30 раз больше. К такому же выводу приходят и авторы работы [28].

### Заключение

Установлено, что существует возможность получения, как минимум, восьми типов материалов литий-галлиевой шпинели  $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ , допированной ионами  $Mn^{2+}$  с заданными свойствами. Достижение такого результата может быть обеспечено с помощью определенной технологии изготовления как моно-, так и нанокристаллических материалов. Это объясняется тем, что в элементарной ячейке исследованной шпинели ионы  $Mn^{2+}$  имеют различные предпочтительные возможности для распределения в четырех тетраэдрах, замещая ионы  $Ga^{3+}$ , и в четырех октаэдрах, замещая ионы  $Li^+$ . В случае смешанного распределения ионов  $Mn^{2+}$  возможно получение гораздо большего числа новых типов материалов.

Результаты исследования могут быть использованы при анализе свойств немонокристаллических материалов, а также для разрешения одной из основных проблем современных молекулярных нанотехнологий и супрамолекулярной химии – определения условий возникновения самоорганизованных наноконплексов.

Выражаем глубокую благодарность руководящему и преподавательскому составу организации «Математика для Америки» (Math for America), в особенности профессору Джону Эвингу (Prof. John Ewing) как вдохновителю, мисс Кортни Эллисон (Ms. Courtney Allison) и мистеру Майклу Дрискиллу (Mr. Michael Driskill) за поддержку.

1. *A.H. Hashim, O.H. Zayed, S.M. Zain, V.S. Lee, S.M. Said*, Appl. Surf. Sci. **427**, 1090 (2018).
2. *I.E. Kolesnikov, E.V. Golyeva, A.V. Kurochkin, M.D. Mikhailov*, J. Alloys Compd. **654**, 32 (2016).
3. *B. Yildirim*, Spectroscopic and Structural Investigations of Transition Metal Ion Doped Nanocrystalline  $LiGa_5O_8$ , Ph. D. thesis (2013); <http://handle.unsw.edu.au/1959.4/52631>.
4. *S.J. Yoon, D.A. Hakeem, K. Park*, Ceram. Int. **42**, 1261 (2016).
5. *A. Saelee, S. Jiemsirilert, S. Jinawath, K. Serivalsatit*, Key Eng. Mater. **690**, 224 (2016).
6. Патент РФ № 2014116226/03, 22.04. Способ получения прозрачной алюмомагнетитовой шпинели, Патент России № 2589137. 2016. Бюл. № 1. Е.А. Гарибин, П.Е. Гусев, А.А. Демиденко, М.А. Крутов, С.С. Балабанов, Е.М. Гаврищук, В.В. Дроботенко, Д.А. Пермин, Д.А. Степанов.
7. *E.V. Gol'eva, M.D. Mikhailov, A.A. Dunaev, B.A. Ignatenkov*, J. Opt. Technol. **83**, 127 (2016).

8. *S.K. Gupta, P.S. Ghosh, N. Pathak, A. Arya, V. Natarajan*, RSC Adv. **6**, 42923 (2016).
9. *R.M. Macfarlane, J.C. Vial*, Phys. Rev. **B34**, 1 (1986).
10. *T.F. Jaramillo, S.H. Baeck, A. Kleiman-Shwarscstein, K.S. Choi, G.D. Stucky, E.W. McFarland*, J. Combinat. Chem. **7**, 264 (2005).
11. *J.F. Donegan, F.G. Anderson, F.J. Bergin, T.J. Glynn, G.F. Imbusch*, Phys. Rev. **B45**, 563 (1992).
12. *T. Ishihara, K. Tanaka, K. Hirao, N. Soga*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **70**, 1347 (1997).
13. *H. Riesen*, Chem. Phys. Lett. **461**, 218 (2008).
14. *J. Ahman, G. Svensson, J. Albertsson*, Acta Chem. Scand. **50**, 391 (1996).
15. *G.C. Allen, M. Paul*, Appl. Spectrosc. **49**, 451 (1995).
16. *V. Berbenni, C. Milanese, G. Bruni, A. Marini*, Mater. Chem. Phys. **91**, 180 (2005).
17. *P.B. Braun*, Nature **170**, 1123 (1952).
18. *J.M. Neto, P.H. Domingues, F. de Souza Barros, M. Guillot, V.M.T.S. Barthem, J. Phys. C* **19**, 5721 (1986).
19. *J.L. Dormann, A. Tomas, M. Noguez*, Phys. Status Solidi **A77**, 611 (1983).
20. *A.I. Gusev, A.A. Rempel*, Nanocrystalline Materials, Cambridge Int. Sci. Publ., Cambridge (2004).
21. *R.K. Datta*, J. Am. Ceram. Soc. **54**, 262 (1971).
22. *K.E. Sickafus, J.M. Wills*, J. Am. Ceram. Soc. **82**, 3279 (1999).
23. *А. Абрагам, Б. Блини*, Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, Мир, Москва (1972).
24. *М.М. Зарипов, Л.Я. Жекун*, в сб.: Параметрический резонанс, Изд-во Казанского ун-та, Казань (1964), вып. 2, с. 5.
25. *R. Stahl-Brada, W. Low*, Phys. Rev. **116**, 561 (1959).
26. *F. Waldner*, Helv. Phys. Acta **35**, 756 (1962).
27. *W.H. Kelly, V.J. Folen, M. Hass, W.N. Schreiner, G.B. Beard*, Phys. Rev. **124**, 80 (1961).
28. *M.P. Stomblor, H.A. Farch, C.P. Poole, Jr.*, Phys. Rev. **B6**, 40 (1972).

*V.V. Shapovalov, V.A. Shapovalov, A.N. Yurasov,*

*V.I. Val'kov, Yu.A. Sluzhbin, T.V. Drokina, A.M. Vorotylov*

#### DISTRIBUTION OF MAGNETIC NANOPROBES OF S-IONS OF MANGANESE AS A RESULT OF STRUCTURAL NON-EQUIVALENCE IN A SINGLE-CRYSTAL SPINEL $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$

The distribution of manganese ions  $\text{Mn}^{2+}$  over the sublattices and structurally nonequivalent positions within a unit cell of the lattice of single-crystal lithium-gallium spinel  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  is demonstrated. The distribution and the self-organization of the unit cell of a single crystal progress in the course of the crystal growth and determine the properties of both single- and nanocrystal substances. Self-organization and distribution are provided by a special technology and affect the spectra of electron paramagnetic resonance (EPR).

**Keywords:** electron paramagnetic resonance, single-crystal spinel, lattice unit cell, structurally non-equivalent positions of ions

**Fig. 1.** Unit cell of single-crystal inverted lithium-gallium spinel  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ . In two of eight sublattices, two types of the nodes for the doping manganese ions are presented: *A* –

at the center of the tetrahedron formed by four oxygen ions,  $B$  – at the center of the octahedron formed by six oxygen ions

**Fig. 2.** Energy levels and allowed transitions for a manganese ion  $Mn^{2+}$  in single-crystal spinel  $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$  with magnetic field  $H$ , parallel to the principal magnetic axis of the ion. Quantum transitions between the energy levels with the initial splitting  $4D$  and  $2D$  are marked by arrows. The lines of fine structure of the EPR spectrum are marked by Roman numerals

**Fig. 3.** EPR spectrum in the powder of nanocrystals of  $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$  doped by 0.1%  $Mn^{2+}$  at the frequency of 72 GHz at  $T = 4.2$  K

**Fig. 4.** EPR spectrum of  $Mn^{2+}$  in single-crystal  $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$  at  $T = 4.2$  K at the frequency of 72 GHz,  $H_0 \parallel \langle 111 \rangle$ . The transitions are pointed out (see (2)) as well as the related lines of fine structure (I–V) split to 6 lines and superfine structure ( $\downarrow$ )

**Fig. 5.** Angular dependence of the positions of the lines of EPR spectrum of two center of the  $Mn^{2+}$  ions in plane  $\{110\}$  for one position at  $T = 77$  K. Experimental points are related to the last line of the superfine structure (counting from  $g = 2$ ). The transitions for the basic site (1) and the weak one (2) are listed in brackets

PACS: 75.70.Cn, 75.70.Ak, 75.70.Kw, 75.60.Ch

И.Е. Драгунов

## МОДЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ РАВНОВЕСНЫХ ПАРАМЕТРОВ И КРИТИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ДОМЕНОВ В МНОГОСЛОЙНЫХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ПЛЕНКАХ С ПЕРПЕНДИКУЛЯРНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 19 августа 2021 года

*Проведено теоретическое исследование равновесного состояния изолированного цилиндрического магнитного домена (ЦМД) в многослойной ферромагнитной пленке с перпендикулярной анизотропией на основе энергетического метода. Определены равновесные и критические параметры ЦМД и установлена область его существования и устойчивости. Проведена оценка результатов, полученных в упрощенных моделях на основе двухкомпонентной пленки.*

**Ключевые слова:** многослойные ферромагнитные пленки, энергетический метод, энергия полей рассеяния, цилиндрический магнитный домен, поле коллапса, поле эллиптической неустойчивости, силовая функция

### Введение

В конце 1980-х гг., когда была отработана методика получения сложных тонких пленок с интерфейсами Co/Pt, Co/Pd и Co/Ni, а также Co/Au, Fe/V, Fe/Ag, Ni/Cu, Ni/Au и т.д., появились новые методы измерения свойств наномасштабных материалов. Были открыты новые эффекты, связанные с интерфейсами, в частности гигантское магнитосопротивление [1]. Особое значение имеют многослойные системы Co/Pt, Co/Pd и Co/Ni с толщиной слоя Co в несколько ангстрем, так как они обладают сильной перпендикулярной магнитной анизотропией. Это свойство представляет большой интерес и для фундаментальных, и прикладных исследований, особенно для магнитооптической записи [2,3]. Наиболее изученными являются системы Co/Pt и Co/Pd с похожим поведением, поскольку они содержат один ферромагнитный атом, тогда как интерфейс Co/Ni содержит два.

В многослойных пленках с перпендикулярной магнитной анизотропией конкуренция последней и магнитостатического взаимодействия вызывает состояния неоднородной намагниченности на микро- и наномасштабах [4–13]. В пределе ультратонких магнитных пленок эта конкуренция иногда приводит к образованию специфических магнитных текстур (как результат минимизации полной энергии), состоящих из магнитных вихрей [14–16] или

скирмионов [17–20]. Хотя данные объекты были предложены для использования в устройствах магнитной памяти [21,22], но для разработки ее технологий основными типами были цилиндрические магнитные и полосовые доменные структуры, возникающие в более толстых пленках с перпендикулярной анизотропией [23–30].

По сравнению с легкоплоскостными магнитными материалами системы с перпендикулярной магнитной анизотропией демонстрируют гораздо более богатое разнообразие магнитных структур. На различную форму и геометрию этих структур сильно влияет их тонкий энергетический баланс. Поскольку структуры магнитных доменов, демонстрируемые системами с перпендикулярной магнитной анизотропией, являются интересными морфологическими системами, важно понимать лежащий в их основе процесс формирования. Понимание того, как образуются магнитные доменные структуры в микроскопическом масштабе, позволит идентифицировать микроскопические магнитные переходы и управлять ими [31,32]. Кроме того, это может стабилизировать доменные текстуры даже в массивных системах без необходимости введения дополнительных энергетических вкладов, нарушающих симметрию, таких как, например, взаимодействие Дзялошинского–Мория [33,34].

Исследования структуры магнитных доменов в тонких ферромагнитных пленках с перпендикулярной магнитной анизотропией установили некоторые корреляции между формой или размером домена и толщиной пленки [10,13,26]. Если пленка достаточно тонкая, магнитные домены часто принимают форму полос, характерная ширина которых обычно составляет около 50–200 nm. Соответствующая длина может достигать многих микрон в зависимости от толщины и микроструктуры пленки, а также от истории магнитного поля, воздействию которым подвергался материал. При достаточной длине полосовые домены противоположных направлений намагничивания переплетаются и образуют лабиринтный узор. Если длина полосовых доменов порядка 100 nm, они принимают форму цилиндров с радиусом основания  $R$ , образуя, таким образом, узор из цилиндрических доменов одного направления намагниченности, встроенных в один фоновый домен с противоположным направлением намагниченности. Если в пленке наблюдается нулевая или слабая остаточная намагниченность, то общие площади, покрытые доменами двух противоположных направлений намагничивания, приблизительно равны [35].

Хотя ЦМД были открыты и интенсивно исследовались в середине прошлого века, тем не менее и сейчас интерес к ним не ослабевает. Новые магнитные наноматериалы и способы генерации ЦМД [36–40] позволяют проводить инженерии магнитных состояний для развития современных систем обработки магнитных данных и элементной базы спиновой электроники [41–46].

Первые систематические исследования магнитных доменов в тонких пленках, помещенных во внешнее магнитное поле, были выполнены в работах [47–49]. Авторами [50] впервые было отмечено, что ЦМД могут быть использованы для передачи и записи информации в вычислительной технике.

Практически все теоретические исследования устойчивости ЦМД основываются на энергетическом методе, представленном в работе [51]. В ней показано, что ЦМД могут наблюдаться только тогда, когда толщина пленки и диаметр домена есть некоторое малое, кратное характеристической длине  $l_c \equiv \sigma_w/4\pi M_s$  ( $M_s$ ,  $\sigma_w$  – соответственно намагниченность насыщения и плотность энергии доменной стенки). Таким образом, общая проблема формы границы домена была сведена к проблеме минимизации полной магнитной энергии пленки.

В данной работе исследовано поведение изолированных ЦМД в ферромагнитных мультислоях с сильной перпендикулярной анизотропией. На основе результатов [52,53] получено выражение для полной энергии изолированного ЦМД и выполнен анализ его равновесного состояния. Этот анализ позволил определить критические параметры существования ЦМД – поле коллапса и поле перехода в полосовой домен. Полученные зависимости размера ЦМД как функции внешнего магнитного поля задают область его существования и устойчивости. Рассчитаны также зависимости полей коллапса и перехода в полосовой домен как функции толщины пленки.

В качестве примера для многослойной пленки  $[(\text{Co/Pt})_{x-1}/\text{Co/Ru}]_N$  рассчитаны критические параметры и поля с использованием трех моделей.

### Магнитная энергия

Рассмотрим многослойную систему, представляющую собой  $N$  идентичных ферромагнитных слоев с толщинами  $h$ , бесконечных в направлениях  $x$  и  $y$ , разделенных слоями немагнитного материала с толщинами  $s$ . Полная энергия содержит энергию взаимодействия доменных границ, энергию взаимодействия с внешним магнитным полем  $H$  и энергию полей рассеяния (магнитостатическую) [50]:

$$E_{\text{tot}}^{(N)} = E_w^{(N)} + E_H^{(N)} + E_{sf}^{(N)}. \quad (1)$$

Очевидно, что два первых слагаемых в (1) пропорциональны числу магнитных слоев, и соответственно сумма энергий  $E_w^{(N)} + E_H^{(N)}$ , приходящаяся на один слой, вообще не зависит от  $N$ :

$$E_w^{(N)} + E_H^{(N)} = N(E_w + E_H) = N2\pi K_d h^3 d \left( \lambda_c + \frac{d\tilde{H}}{2} \right), \quad (2)$$

где

$$K_d = \frac{M_s^2}{2\mu_0} = 2\pi M_s^2, \quad d = \frac{2R}{h}, \quad \tilde{H} = \frac{H}{4\pi M_s}, \quad \lambda_c = \frac{\sigma_w}{2K_d h} = \frac{l_c}{h}.$$

Магнитостатическая энергия  $E_{sf}^{(N)}$  включает собственную магнитостатическую энергию  $E_{sf}$  изолированного ферромагнитного слоя [53]

$$E_{sf} = 2\pi K_d h^3 [-I(d)],$$

где

$$I(d) = - \left[ \frac{2}{3\pi} d^3 \left\{ 1 + \frac{\sqrt{1+d^2}}{d^3} \left[ (1-d^2) E \left( \frac{d}{\sqrt{1+d^2}} \right) - K \left( \frac{d}{\sqrt{1+d^2}} \right) \right] \right\} \right].$$

Здесь  $K(k) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\sqrt{1-k^2 \sin^2 \theta}}$ ,  $E(k) = \int_0^{\pi/2} \sqrt{1-k^2 \sin^2 \theta} d\theta$  – полные эллипти-

ческие интегралы соответственно первого и второго рода,  $k = \frac{d}{\sqrt{1+d^2}}$ . Кро-

ме того, необходимо учитывать энергию взаимодействия магнитных зарядов на плоскостях всех ферромагнитных слоев. В используемой модели ЦМД эта энергия представляет собой энергию взаимодействия заряженных дисков в отдельных слоях. Так, для двух дисков с поверхностной плотностью магнитных зарядов  $\sigma = \pm 2M_s$ , находящихся на расстоянии  $Y$  друг от друга, энергия взаимодействия

$$E_{\text{int}}(Y) = -\pi K_d Y^3 \left\{ \frac{4\sqrt{1+\hat{d}^2}}{3\pi} \left[ K \left( \frac{\hat{d}}{\sqrt{1+\hat{d}^2}} \right) - (1-\hat{d}^2) E \left( \frac{\hat{d}}{\sqrt{1+\hat{d}^2}} \right) \right] - \hat{d}^2 \right\}, \quad (3)$$

где  $\hat{d} = \frac{2R}{Y}$ .

Для получения полной энергии взаимодействия в мультислой необходимо просуммировать взаимодействия всех пар слоев. В общем случае для разных толщин немагнитных слоев и одинаковых толщин  $h$  магнитных энергию взаимодействия можно представить в виде

$$E_{\text{int}}^{(N)} = \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{j=k+1}^N E^{(N)}(L_{kj}). \quad (4)$$

Здесь

$$E^{(N)}(L_{kj}) = E_{\text{int}}(L_{kj} - h) + E_{\text{int}}(L_{kj} + h) - 2E_{\text{int}}(L_{kj}). \quad (5)$$

где  $L_{kj} = \sum_{i=k}^{j-1} (h + s_i)$ ,  $s_i$  – толщина  $i$ -го немагнитного слоя; знак « $\leftrightarrow$ » перед последним слагаемым появляется вследствие того, что оно соответствует взаимодействию двух одноименно заряженных магнитных дисков.

Поскольку мы рассматриваем систему с немагнитными слоями одинаковой толщины  $s$ , выражение (4) упрощается:

$$E_{\text{int}}^{(N)} = \sum_{j=1}^{N-1} (N-j) E_j^{(N)}, \quad (6)$$

$$E_j^{(N)} = E_{\text{int}}[(s+h)j+h] + E_{\text{int}}[(s+h)j-h] - 2E_{\text{int}}[(s+h)j]. \quad (7)$$

Для удобства перейдем к переменным  $\nu = s/h$ ,  $\tau = \nu + 1$ . Тогда

$$E_j^{(N)} = \Omega(d, \tau j + 1) + \Omega(d, \tau j - 1) - 2\Omega(d, \tau j), \quad (8)$$

где

$$\Omega(d, \omega) = \pi K_d h^3 \omega^3 \frac{4}{3\pi} \sqrt{1 + \frac{d^2}{\omega^2}} \left[ \left(1 - \frac{d^2}{\omega^2}\right) E\left(\frac{d}{\sqrt{\omega^2 + d^2}}\right) - K\left(\frac{d}{\sqrt{\omega^2 + d^2}}\right) \right]. \quad (9)$$

С учетом всего сказанного для полной энергии мультислоя можно записать:

$$E_{\text{tot}}^{(N)} = 2\pi K_d h^3 N \left( -\mathfrak{Z}^{(N)}(d, \nu) + \lambda_c d + \frac{\tilde{H}d^2}{2} \right). \quad (10)$$

Здесь

$$\mathfrak{Z}^{(N)}(d) = I(d) - \sum_{j=1}^{N-1} \left(1 - \frac{j}{N}\right) \left[ \tilde{\Omega}(d, \tau j + 1) + \tilde{\Omega}(d, \tau j - 1) - 2\tilde{\Omega}(d, \tau j) \right], \quad (11)$$

где

$$\tilde{\Omega}(d, \omega) = \frac{2}{3\pi} \sqrt{\omega^2 + d^2} \left[ (\omega^2 - d^2) E\left(\frac{d}{\sqrt{\omega^2 + d^2}}\right) - \omega^2 K\left(\frac{d}{\sqrt{\omega^2 + d^2}}\right) \right]. \quad (12)$$

В дальнейшем при анализе равновесных параметров и условий устойчивости ЦМД будем использовать выражение для энергии, приведенной на один слой:

$$E_{\text{tot}}^{(N)} = 2\pi K_d h^3 \left( -\mathfrak{Z}^{(N)}(d) + \lambda_c d + \frac{\tilde{H}d^2}{2} \right). \quad (13)$$

При разнесении магнитных слоев на бесконечность ( $s \rightarrow \infty$ ) мультислоем может рассматриваться как система  $N$  невзаимодействующих ферромагнитных слоев, а при сближении слоев ( $s \rightarrow 0$ ) – как монослой толщиной  $Nh$ .

### Условия устойчивости ЦМД в мультислоях

Исследуем устойчивость ЦМД в многослойном материале. Для этого нам надо найти функции устойчивости. Исходя из общих энергетических принципов [50,51], условия потери стабильности ЦМД определяем из уравнений  $\frac{\partial E_{\text{tot}}^{(N)}}{\partial d} = 0$ ,  $\frac{\partial^2 E_{\text{tot}}^{(N)}}{\partial d^2} = 0$ . Приравнявая нулю производную по  $d$  от (13), получаем

$$-F^{(N)}(d, \nu) + \lambda_c + \tilde{H}d = 0, \quad (14)$$

где  $F^{(N)}(d, \nu)$  – так называемая силовая функция, равная  $F^{(N)}(d, \nu) = \frac{\partial \mathfrak{Z}^{(N)}(d, \nu)}{\partial d}$ .

Из уравнения (14) можно найти внешнее магнитное поле  $\tilde{H}$ , в котором реализуются равновесные ЦМД диаметра  $d$ .

Используя определение силовой функции для монослоя [53], получим выражение для ее аналога  $F^{(N)}(d, \nu)$  в мультислое:

$$F^{(N)}(d, \nu) = \frac{\partial \mathfrak{F}^{(N)}(d, \nu)}{\partial d} = F(d) + \sum_{j=1}^{N-1} \left(1 - \frac{j}{N}\right) [f(d, \tau_j + 1) + f(d, \tau_j - 1) - 2f(d, \tau_j)]. \quad (15)$$

В этом выражении  $F(d)$  – силовая функция, которая характеризует энергию полей рассеяния монослоя,

$$F(d) = -\frac{2d^2}{\pi} \left[1 - \frac{E(k)}{k}\right], \quad (16)$$

$$f(d, \omega) = \frac{2d}{\pi} \sqrt{\omega^2 + d^2} E\left(\frac{d}{\sqrt{\omega^2 + d^2}}\right). \quad (17)$$

Функция устойчивости, отвечающая за коллапс ЦМД в мультислое, определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} S_0^{(N)}(d, \nu) &= F^{(N)}(d, \nu) - d \frac{\partial F^{(N)}(d, \nu)}{\partial d} = \\ &= S_0(d) + \sum_{j=1}^{N-1} \left(1 - \frac{j}{N}\right) [\zeta_0(d, \tau_j + 1) + \zeta_0(d, \tau_j - 1) - 2\zeta_0(d, \tau_j)]. \end{aligned} \quad (18)$$

Здесь

$$S_0(d) = F(d) - d \frac{\partial F(d)}{\partial d} = \frac{2}{\pi} d \left( d - \sqrt{1 + d^2} E(k) + \frac{K(k)}{\sqrt{1 + d^2}} \right), \quad (19)$$

$$\zeta_0(d, \omega) = \frac{2d}{\pi} \left[ \frac{\omega^2}{\sqrt{\omega^2 + d^2}} K\left(\frac{d}{\sqrt{\omega^2 + d^2}}\right) - \sqrt{\omega^2 + d^2} E\left(\frac{d}{\sqrt{\omega^2 + d^2}}\right) \right]. \quad (20)$$

Еще одна важная функция, отвечающая за устойчивость ЦМД относительно эллиптических деформаций в мультислое, имеет вид

$$S_2^{(N)}(d, \nu) = S_2(d) - \frac{2}{9\pi d} \sum_{j=1}^{N-1} \left(1 - \frac{j}{N}\right) [\zeta_2(d, \tau_j + 1) + \zeta_2(d, \tau_j - 1) - 2\zeta_2(d, \tau_j)], \quad (21)$$

$$S_2(d) = \frac{2}{9\pi} d \left[ d - \sqrt{1 + d^2} \left(1 + \frac{8}{d^2}\right) E(k) + \left(5 + \frac{8}{d^2}\right) \frac{K(k)}{\sqrt{1 + d^2}} \right], \quad (22)$$

Где

$$\zeta_2(d, \omega) = \frac{-\omega^2 (8\omega^2 + 5d^2) K\left(\frac{d}{\sqrt{\omega^2 + d^2}}\right) + (8\omega^4 + 9\omega^2 d^2 + 4d^4) E\left(\frac{d}{\sqrt{\omega^2 + d^2}}\right)}{\sqrt{\omega^2 + d^2}}. \quad (23)$$

По аналогии с монослоем, можно выписать выражения для критических полей в многослойной системе:

$$\tilde{H}_{bc}^{(N)} = \frac{F^{(N)}(d) - S_0^{(N)}(d)}{d}. \quad (24)$$

Критическое поле  $\tilde{H}_{bc}^{(N)}$  (поле коллапса) ограничивает область существования ЦМД сверху. С увеличением поля  $\tilde{H}$  равновесный радиус ЦМД уменьшается и при  $\tilde{H} = \tilde{H}_{bc}^{(N)}$  достигает своего минимального значения, отличного от нуля. В этом поле ЦМД становится неустойчивым по отношению к сжатию и исчезает скачком.

Поле  $\tilde{H}_{bs}^{(N)}$  определяет нижнюю границу устойчивости ЦМД:

$$\tilde{H}_{bs}^{(N)} = \frac{F^{(N)}(d) - S_2^{(N)}(d)}{d}. \quad (25)$$

В поле  $\tilde{H} = \tilde{H}_{bs}^{(N)}$  возникает эллиптическая неустойчивость ЦМД, и при  $\tilde{H} < \tilde{H}_{bs}^{(N)}$  он превращается в вытянутый эллипс, или полосовой домен. В связи с этим поле  $\tilde{H}_{bs}^{(N)}$  называют полем эллиптической неустойчивости, или полем развертывания ЦМД.

Еще одно характерное поле –  $\tilde{H}_{b0}^{(N)}$  выразим в виде

$$\tilde{H}_{b0}^{(N)} = \frac{2}{d^2} \left[ dF^{(N)}(d) - \mathfrak{F}^{(N)}(d) \right]. \quad (26)$$

Это поле, при котором полная энергия ЦМД обращается в нуль. В таком поле сравниваются энергии однородно намагниченной пленки и пленки с ЦМД.

Анализ полученных выражений позволяет сделать следующие выводы. С увеличением числа слоев силовая функция и функция устойчивости возрастают, что связано с повышением энергии взаимодействия между слоями. При увеличении расстояния между ферромагнитными слоями эти функции уменьшаются вследствие спада энергии взаимодействия с разнесением слоев друг от друга.

### Магнитостатические поля ЦМД

В экспериментальных магнитных исследованиях большое значение имеет метод магнитно-силовой микроскопии [54,55]. Поэтому при анализе экспериментальных результатов, полученных данным методом, необходимо уметь рассчитывать магнитостатические поля рассеяния и размагничивания ЦМД, а также их производные. Для расчета этих полей будем использовать модель однородно намагниченного цилиндра радиусом  $R$ , высотой  $h$  и намагничен-

ностью  $2M_s$ . Ось цилиндра выбрана вдоль оси  $OZ$  декартовой системы координат. В этом случае его можно представить двумя магнитными дисками радиусами  $R$ , находящимися на расстоянии  $h$  друг от друга, с поверхностной плотностью заряда  $\pm 2M_s$ .

Магнитостатический потенциал такой системы, как функция переменных  $r$  и  $z$  можно представить в виде [56]:

$$V(r, z) = 4\pi M_s R \int_0^\infty \frac{d\alpha}{\alpha} \left[ e^{-\alpha|z|} - e^{-\alpha|h+z|} \right] J_0(\alpha r) J_1(\alpha R). \quad (27)$$

В рассматриваемом нами случае мультислоя этот потенциал равен:

$$V^{(N)}(r, z) = 4\pi M_s R \sum_{m=0}^{N-1} \int_0^\infty \frac{d\alpha}{\alpha} \left[ e^{-\alpha|mT+z|} - e^{-\alpha|mT+h+z|} \right] J_0(\alpha r) J_1(\alpha R), \quad (28)$$

где  $T = h + s$ ;  $J_0(\alpha r)$ ,  $J_1(\alpha R)$  – функции Бесселя соответственно нулевого и первого порядка. Для радиальной  $H_r(r, z)$  и нормальной  $H_z(r, z)$  компонент магнитного поля получим

$$\begin{aligned} h_r(r, z) &= \frac{H_r(r, z)}{4\pi M_s} = -\frac{1}{4\pi M_s} \frac{\partial V^{(N)}(r, z)}{\partial r} = \\ &= R \sum_{m=0}^{N-1} \int_0^\infty d\alpha \left[ e^{-\alpha|mT+z|} - e^{-\alpha|mT+h+z|} \right] J_1(\alpha r) J_1(\alpha R), \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} h_z(r, z) &= \frac{H_z(r, z)}{4\pi M_s} = -\frac{1}{4\pi M_s} \frac{\partial V^{(N)}(r, z)}{\partial z} = \\ &= R \sum_{m=0}^{N-1} \int_0^\infty d\alpha \left[ e^{-\alpha|mT+z|} - e^{-\alpha|mT+h+z|} \right] J_0(\alpha r) J_1(\alpha R). \end{aligned} \quad (30)$$

Компоненты  $h_r(r, z)$  и  $h_z(r, z)$  магнитного поля можно выразить через полные эллиптические интегралы первого  $K(k)$  и второго  $E(k)$  рода:

$$\begin{aligned} h_r(r, z) &= \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{R}{r}} \sum_{m=0}^{N-1} \left[ \frac{\left(1 - \frac{1}{2} k_{1,m}^2\right) K(k_{1,m}) - E(k_{1,m})}{k_{1,m}} - \frac{\left(1 - \frac{1}{2} k_{2,m}^2\right) K(k_{2,m}) - E(k_{2,m})}{k_{2,m}} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\Lambda_0(\varphi_{1,m}, \psi_{1,m}) - \Lambda_0(\varphi_{2,m}, \psi_{2,m})}{2} \right], \end{aligned} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} h_z(r, z) &= -\sum_{m=0}^{N-1} \left\{ \frac{1}{2\pi\sqrt{rR}} \left[ k_{1,m}(mT+z)K(k_{1,m}) - k_{2,m}(mT+h+z)K(k_{2,m}) \right] + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\Lambda_0(\varphi_{1,m}, \psi_{1,m}) - \Lambda_0(\varphi_{2,m}, \psi_{2,m})}{2} \right\}, \quad r < R \end{aligned} \quad (32)$$

$$h_z(r, z) = -\frac{1}{2\pi R} \sum_{m=0}^{N-1} [k_{1,m}(mT+z)K(k_{1,m}) - k_{2,m}(mT+h+z)K(k_{2,m})], \quad r = R, \quad (33)$$

$$h_z(r, z) = -\sum_{m=0}^{N-1} \left\{ \frac{1}{2\pi\sqrt{rR}} [k_{1,m}(mT+z)K(k_{1,m}) - k_{2,m}(mT+h+z)K(k_{2,m})] - \frac{\Lambda_0(\varphi_{1,m}, \psi_{1,m}) - \Lambda_0(\varphi_{2,m}, \psi_{2,m})}{2} \right\}, \quad r > R, \quad (34)$$

где

$$k_{1,m} = \frac{2\sqrt{rR}}{\sqrt{(mT+z)^2 + (r+R)^2}}, \quad k_{2,m} = \frac{2\sqrt{rR}}{\sqrt{(mT+h+z)^2 + (r+R)^2}},$$

$$\varphi_{1,m} = \arcsin k_{1,m}, \quad \varphi_{2,m} = \arcsin k_{2,m},$$

$$\psi_{1,m} = \arcsin \left( \frac{mT+z}{\sqrt{(mT+z)^2 + (r-R)^2}} \right),$$

$$\psi_{2,m} = \arcsin \left( \frac{mT+h+z}{\sqrt{(mT+h+z)^2 + (r-R)^2}} \right).$$

Эллиптические функции Хумана  $\Lambda_0(\varphi_{i,m}, \psi_{i,m})$  выражаются через полные эллиптические интегралы третьего рода:

$$\Lambda_0(\varphi_{i,m}, \psi_{i,m}) = \frac{2q_{i,m}}{\pi} \Pi \left( \varphi_{i,m}, p_{i,m}, \frac{\pi}{2} \right), \quad (35)$$

$$\Pi \left( \varphi_{i,m}, p_{i,m}, \frac{\pi}{2} \right) = \int_0^{\pi/2} \frac{dt}{(1-p_{i,m} \sin^2 t) \sqrt{1-k_{i,m}^2 \sin^2 t}}, \quad (36)$$

$$q_{i,m} = \sqrt{(1-p_{i,m}) \left( 1 - \frac{k_{i,m}^2}{p_{i,m}} \right)}, \quad p_{i,m} = \frac{k_{i,m}^2}{1 - (1-k_{i,m}^2) \sin^2 \psi_{i,m}}, \quad (i=1, 2); \quad (m=0, \dots, N-1).$$

В нашем случае:

$$q_{1,m} = \frac{(mT+z)(1-k_{1,m}^2)|R-r|}{\sqrt{k_{1,m}^2(mT+z)^2 + (R-r)^2} \sqrt{(mT+z)^2 + (R-r)^2}},$$

$$q_{2,m} = \frac{(mT+h+z)(1-k_{2,m}^2)|R-r|}{\sqrt{k_{2,m}^2(mT+h+z)^2 + (R-r)^2} \sqrt{(mT+h+z)^2 + (R-r)^2}},$$

$$P_{1,m} = P_{2,m} = \frac{4Rr}{(R+r)^2}.$$

Как показывает анализ, радиальная компонента поля имеет максимум на границе ( $r = R$ ) ЦМД. При увеличении расстояния в любом направлении от ЦМД радиальная компонента убывает, что является результатом уменьшения взаимодействия магнитных зарядов. Нормальная компонента поля над поверхностью мультислоя при  $r \gg R$  и  $r \ll R$  выходит на некоторое постоянное значение.

Найдем нормальную компоненту магнитного поля  $h_z(0, z)$  на оси ЦМД. Из (31), с учетом равенства  $mT + z = m(h + s) + z = m(1 + \nu)h + z$ , получим

$$h_z(0, z) = - \sum_{m=0}^{N-1} \left\{ \frac{h(1+\nu)m + z}{\sqrt{[h(1+\nu)m + z]^2 + R^2}} - \frac{h[(1+\nu)m + 1] + z}{\sqrt{\{h[(1+\nu)m + 1] + z\}^2 + R^2}} \right\}. \quad (37)$$

При больших толщинах ( $h \rightarrow \infty$ , а фактически уже при  $h/R \approx 8$ ) поведение  $h_z(0, z)$  не зависит от числа слоев и определяется соотношением

$$h_z(0, z)|_{h \rightarrow \infty} = 1 - \frac{z}{\sqrt{z^2 + R^2}}.$$

При увеличении толщины немагнитных слоев  $\nu \rightarrow \infty$  ( $s \rightarrow \infty$ ,  $h = \text{const}$ ) определим поле для уединенного слоя толщиной  $h$ :

$$h_z(0, z)|_{\nu \rightarrow \infty} = \frac{z}{\sqrt{z^2 + R^2}} + \frac{h + z}{\sqrt{(h + z)^2 + R^2}}.$$

В пределе  $\nu \rightarrow 0$  (уменьшении толщины немагнитных слоев  $s \rightarrow 0$ ) получим

$$h_z(0, z)|_{\nu \rightarrow 0} = - \frac{z}{\sqrt{z^2 + R^2}} + \frac{Nh + z}{\sqrt{(Nh + z)^2 + R^2}},$$

что соответствует магнитному полю  $h_z(0, z)$  для уединенного слоя толщиной  $Nh$ .

Как уже отмечалось выше, существенную роль при анализе экспериментальных данных, полученных методом магнитно-силовой микроскопии, играют первая и вторая производные от нормальной составляющей магнитного поля  $H_z(r, z)$  по  $z$ . Найдем эти производные.

Дифференцируя (30) по  $z$ , получим

$$\frac{\partial h_z(r, z)}{\partial z} = -R \sum_{m=0}^{N-1} \int_0^\infty d\alpha \alpha \left[ e^{-\alpha|mT+z|} - e^{-\alpha|mT+h+z|} \right] J_0(\alpha r) J_1(\alpha R), \quad (38)$$

$$\frac{\partial^2 h_z(r, z)}{\partial z^2} = R \sum_{m=0}^{N-1} \int_0^\infty d\alpha \alpha^2 \left[ e^{-\alpha|mT+z|} - e^{-\alpha|mT+h+z|} \right] J_0(\alpha r) J_1(\alpha R). \quad (39)$$

Вычисление соответствующих интегралов дает:

$$\frac{\partial h_z(r, z)}{\partial z} = -\frac{1}{2\pi\sqrt{rR}} \sum_{m=0}^{N-1} \left\{ \left[ k_{1,m} K(k_{1,m}) - k_{2,m} K(k_{2,m}) \right] + \frac{k_{1,m}^3 \left[ R^2 - r^2 - (mT+z)^2 \right]}{4Rr(1-k_{1,m}^2)} E(k_{1,m}) - \frac{k_{2,m}^3 \left[ R^2 - r^2 - (mT+h+z)^2 \right]}{4Rr(1-k_{2,m}^2)} E(k_{2,m}) \right\}, \quad (40)$$

$$\frac{\partial^2 h_z(r, z)}{\partial z^2} = -\frac{1}{32\pi(rR)^{\frac{5}{2}}} \sum_{m=0}^{N-1} \left\{ \frac{2 \left[ k_{1,m}^5 (2-k_{1,m}^2) \left( R^2 - r^2 - (mT+z)^2 \right) + 12Rrk_{1,m}^3 (1-k_{1,m}^2) \right] (mT+z)}{(1-k_{1,m}^2)^2} E(k_{1,m}) - \frac{\left( k_{2,m}^5 (2-k_{2,m}^2) \left[ R^2 - r^2 - (mT+h+z)^2 \right] + 6Rrk_{2,m}^3 (1-k_{2,m}^2) \right) (mT+h+z)}{(1-k_{2,m}^2)^2} E(k_{2,m}) - \right.$$

$$\left. \frac{k_{1,m}^5 \left[ R^2 - r^2 - (mT+z)^2 \right] (mT+z)}{(1-k_{1,m}^2)} K(k_{1,m}) + \frac{k_{2,m}^5 \left[ R^2 - r^2 - (mT+h+z)^2 \right] (mT+h+z)}{(1-k_{2,m}^2)} K(k_{2,m}) \right\}. \quad (41)$$

Производные  $\frac{\partial h_z(0, z)}{\partial z}$  и  $\frac{\partial^2 h_z(0, z)}{\partial z^2}$  представим в виде

$$\frac{\partial h_z(0, z)}{\partial z} = -R^2 \sum_{m=0}^{N-1} \left\{ \frac{1}{\left[ (h(1+\nu)m+z)^2 + R^2 \right]^{3/2}} - \frac{1}{\left\{ [h((1+\nu)m+1)+z]^2 + R^2 \right\}^{3/2}} \right\}, \quad (42)$$

$$\frac{\partial^2 h_z(0, z)}{\partial z^2} = 3R^2 \sum_{m=0}^{N-1} \left\{ \frac{h(1+\nu)m+z}{\left[ (h(1+\nu)m+z)^2 + R^2 \right]^{5/2}} - \frac{h[(1+\nu)m+1]+z}{\left\{ [h((1+\nu)m+1)+z]^2 + R^2 \right\}^{5/2}} \right\}. \quad (43)$$

#### 4. Асимптотические выражения поля $h_z(r, z)$

Можно выделить два предельных случая, которые позволяют выразить магнитостатические поля и их производные через элементарные функции.

1. Расстояния, малые по сравнению с радиусом ЦМД:  $r \ll R$ . Проводя в (32) соответствующие разложения, получаем для нормальной компоненты магнитного поля с точностью  $O(r^3)$ :

$$h_z(r, z) \approx -\sum_{m=0}^{N-1} \left\{ \left( \frac{h(1+\nu)m+z}{\sqrt{[h(1+\nu)m+z]^2 + R^2}} - \frac{h[(1+\nu)m+1]+z}{\sqrt{[h[(1+\nu)m+1]+z]^2 + R^2}} \right) + \right.$$

$$+ \frac{3R^2}{4} \left\{ \frac{h(1+\nu)m+z}{\left\{ [h(1+\nu)m+z]^2 + R^2 \right\}^{5/2}} - \frac{h[(1+\nu)m+1]+z}{\left\{ [h((1+\nu)m+1)]+z^2 + R^2 \right\}^{5/2}} \right\} r^2 \}. \quad (44)$$

Аналогично, в этом приближении, для производных от поля  $h_z(r, z)$  из (40), (41) находим

$$\frac{\partial h_z(r, z)}{\partial z} \approx -R^2 \sum_{m=0}^{N-1} \left\{ \frac{1}{\left\{ [h(1+\nu)m+z]^2 + R^2 \right\}^{3/2}} - \frac{1}{\left\{ [h((1+\nu)m+1)]+z \right\}^2 + R^2} \right\} + \frac{3}{4} \left\{ \frac{R^2 - 4(h(1+\nu)m+z)^2}{\left\{ [h(1+\nu)m+z]^2 + R^2 \right\}^{7/2}} - \frac{R^2 - 4(h[(1+\nu)m+1]+z)^2}{\left\{ [h((1+\nu)m+1)]+z \right\}^2 + R^2} \right\} r^2 \}, \quad (45)$$

$$\frac{\partial^2 h_z(r, z)}{\partial z^2} \approx -3R^2 \sum_{m=0}^{N-1} \left\{ \frac{h(1+\nu)m+z}{\left\{ [h(1+\nu)m+z]^2 + R^2 \right\}^{5/2}} - \frac{h[(1+\nu)m+1]+z}{\left\{ [h((1+\nu)m+1)]+z \right\}^2 + R^2} \right\} + \frac{3R^2}{4} \left\{ \frac{h(1+\nu)m+z}{\left\{ [h(1+\nu)m+z]^2 + R^2 \right\}^{9/2}} - \frac{h[(1+\nu)m+1]+z}{\left\{ [h((1+\nu)m+1)]+z \right\}^2 + R^2} \right\} r^2 \}. \quad (46)$$

2. Расстояния, большие по сравнению с радиусом ЦМД:  $r \gg R$ . В том же приближении асимптотические разложения имеют вид

$$h_z(r, z) \approx \frac{R^2}{2} \sum_{m=0}^{N-1} \left\{ \frac{h(1+\nu)m+z}{\left\{ [h(1+\nu)m+z]^2 + R^2 \right\}^{3/2}} - \frac{h[(1+\nu)m+1]+z}{\left\{ [h((1+\nu)m+1)]+z \right\}^2 + R^2} \right\}, \quad (47)$$

$$\frac{\partial h_z(r, z)}{\partial z} \approx \frac{R^2}{2} \sum_{m=0}^{N-1} \left\{ \frac{r^2 - 2(h(1+\nu)m+z)^2}{\left\{ [h(1+\nu)m+z]^2 + R^2 \right\}^{5/2}} - \frac{r^2 - 2(h[(1+\nu)m+1]+z)^2}{\left\{ [h((1+\nu)m+1)]+z \right\}^2 + R^2} \right\}, \quad (48)$$

$$\frac{\partial^2 h_z(r, z)}{\partial z^2} \approx \frac{3R^2}{2} \sum_{m=0}^{N-1} \left\{ \frac{[h(1+\nu)m+z] \{ 3r^2 - 2[h(1+\nu)m+z] \}^2}{\left\{ [h((1+\nu)m+1)]+z \right\}^2 + r^2} - \right.$$

$$- \frac{\left\{ h[(1+\nu)m+1]+z \right\} \left\{ 3r^2 - 2[h((1+\nu)m+1)+z]^2 \right\}}{\left\{ [h((1+\nu)m+1)+z]^2 + r^2 \right\}^{7/2}} \right\}. \quad (49)$$

### 5. Модельные расчеты равновесных параметров структур

$$\left[ (\text{Co/Pt})_{X-1} / \text{Co} / \text{Ru} \right]_N$$

В работе [57] активно исследовались многослойные пленки  $\left[ (\text{Co/Pt})_{X-1} / \text{Co} / \text{Ru} \right]_N$ . Они интересны, в частности, тем, что в них наблюдается большое многообразие полидоменных состояний в широком интервале изменения внешних магнитных полей. Помимо чисто академического интереса, с практической точки зрения такие системы представляют интерес, например, в качестве материалов для жестких дисков с перпендикулярной записью информации.

Для определенности рассмотрим систему  $\{[\text{Co}(4\text{\AA})/\text{Pt}(7\text{\AA})]_8/\text{Co}(4\text{\AA})/\text{Pt}(9\text{\AA})\}_{18}$ , в которой, как показал эксперимент, при увеличении магнитного поля поло-совая доменная структура трансформируется в ЦМД [67]. Измеренное поле эллиптической неустойчивости оказалось равным 0.38 Т.

Проведем расчет критических параметров и полей для системы, используя модель, которую будем называть  $XN$ -моделью. Суть ее состоит в следующем. Имеется набор (стек)  $X$  ферромагнитных слоев  $\text{Co}$  толщиной  $h$ , разделенных  $X-1$  немагнитными слоями  $\text{Pt}$  толщиной  $s_1$  каждый. Всего таких стеков  $N$ . Они разделены  $N-1$  немагнитными слоями  $\text{Ru}$  толщиной  $s_2$ . Всего в такой системе будет  $XN$  ферромагнитных слоев и  $XN-1$  немагнитных слоев.

Магнитостатическая энергия рассматриваемой системы представляет собой сумму, состоящую из следующих слагаемых:

1) суммы собственных магнитостатических энергий каждого ферромагнитного слоя:

$$NXE_{sf}; \quad (50)$$

2) суммы энергий взаимодействия между ферромагнитными слоями внутри каждого стека:

$$NE_{\text{int}}^{(X)}, \quad (51)$$

где  $E_{\text{int}}^{(X)}$  определяется выражением (6) при  $\tau = \tau_1 = 1 + \frac{s_1}{h}$ ;

3) суммы энергий взаимодействия между ферромагнитными слоями разных стеков:

$$E_{\text{int}}^{(XN)} = -2\pi K_d h^3 \sum_{j=1}^{N-1} (N-j) \left\{ XI[d, j(N_1-1)\tau_1 + j\tau_2] + \sum_{n=1}^{N_1-1} n \left( I[d, (j(N_1-1) + (N_1-n))\tau_1 + j\tau_2] + I[d, (j(N_1-1) - (N_1-n))\tau_1 + j\tau_2] \right) \right\}. \quad (52)$$

Здесь  $\tau_2 = 1 + \frac{s_2}{h}$  и

$$I(d, m_1\tau_1 + m_2\tau_2) = \Omega(d, m_1\tau_1 + m_2\tau_2 + 1) + \Omega(d, m_1\tau_1 + m_2\tau_2 - 1) - 2\Omega(d, m_1\tau_1 + m_2\tau_2),$$

а  $\Omega(d, \omega)$  определяется выражением (9). Полная энергия, приходящаяся на один слой, равна

$$E_{\text{tot}}^{(XN)} = 2\pi K_d h^3 \left[ -\mathfrak{I}^{(XN)}(d, \tau_1, \tau_2) + \lambda_c d + \frac{\tilde{H}d^2}{2} \right], \quad (53)$$

где

$$\begin{aligned} \mathfrak{I}^{(XN)}(d, \tau_1, \tau_2) = & I(d) - \sum_{j=1}^{X-1} \left(1 - \frac{j}{X}\right) I(d, j\tau_1) + \sum_{k=1}^{N-1} \left(1 - \frac{k}{N}\right) \left\{ I[d, k(X-1)\tau_1 + k\tau_2] + \right. \\ & \left. + \sum_{j=1}^{X-1} \frac{j}{X} \left( I[d, (k(X-1) + X - j)\tau_1 + k\tau_2] + I[d, (k(X-1) - X + j)\tau_1 + k\tau_2] \right) \right\}. \quad (54) \end{aligned}$$

Аналогичным образом можно получить соотношения для силовой функции и функции устойчивости:

$$\begin{aligned} F^{(XN)}(d, \tau_1, \tau_2) = & F(d) + \sum_{j=1}^{X-1} \left(1 - \frac{j}{X}\right) F[d, j\tau_1] + \sum_{k=1}^{N-1} \left(1 - \frac{k}{N}\right) \left\{ F[d, k(X-1)\tau_1 + k\tau_2] + \right. \\ & \left. + \sum_{n=1}^{X-1} \frac{n}{X} \left( F[d, (k(X-1) + X - n)\tau_1 + k\tau_2] + F[d, (k(X-1) - X + n)\tau_1 + k\tau_2] \right) \right\}. \quad (55) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_0^{(XN)}(d, \tau_1, \tau_2) = & S_0(d) + \sum_{j=1}^{X-1} \left(1 - \frac{j}{X}\right) S_0[d, j\tau_1] + \sum_{k=1}^{N-1} \left(1 - \frac{k}{N}\right) \left\{ S_0[d, k(X-1)\tau_1 + k\tau_2] + \right. \\ & \left. + \sum_{n=1}^{X-1} \frac{n}{X} \left( F[d, (k(X-1) + X - n)\tau_1 + k\tau_2] + F[d, (k(X-1) - X + n)\tau_1 + k\tau_2] \right) \right\}. \quad (56) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_2^{(XN)}(d, \tau_1, \tau_2) = & S_2(d) + \sum_{j=1}^{X-1} \left(1 - \frac{j}{X}\right) S_2[d, j\tau_1] + \sum_{k=1}^{N-1} \left(1 - \frac{k}{N}\right) \left\{ S_2[d, k(X-1)\tau_1 + k\tau_2] + \right. \\ & \left. + \sum_{n=1}^{X-1} \frac{n}{X} \left( S_2[d, (k(X-1) + X - n)\tau_1 + k\tau_2] + S_2[d, (k(X-1) - X + n)\tau_1 + k\tau_2] \right) \right\}. \quad (57) \end{aligned}$$

В этих выражениях

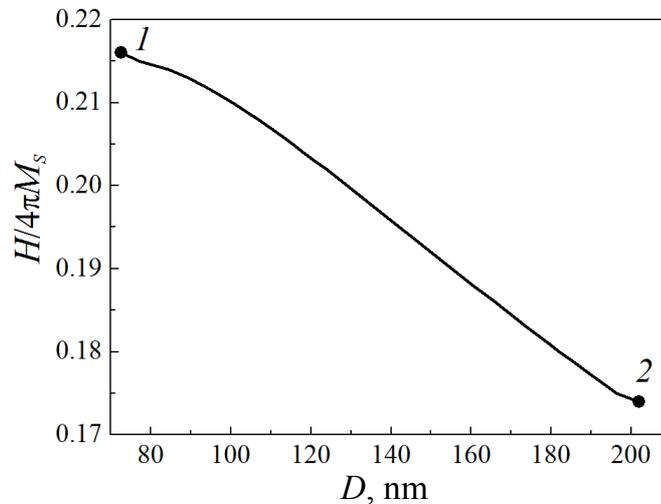
$$F[d, m_1\tau_1 + m_2\tau_2] = f(d, m_1\tau_1 + m_2\tau_2 + 1) + f(d, m_1\tau_1 + m_2\tau_2 - 1) - 2f(d, m_1\tau_1 + m_2\tau_2),$$

$$S_0[d, m_1\tau_1 + m_2\tau_2] = \zeta_0(d, m_1\tau_1 + m_2\tau_2 + 1) + \zeta_0(d, m_1\tau_1 + m_2\tau_2 - 1) - 2\zeta_0(d, m_1\tau_1 + m_2\tau_2),$$

$$S_2[d, m_1\tau_1 + m_2\tau_2] = \zeta_2(d, m_1\tau_1 + m_2\tau_2 + 1) + \zeta_2(d, m_1\tau_1 + m_2\tau_2 - 1) - 2\zeta_2(d, m_1\tau_1 + m_2\tau_2).$$

Функции  $F(d)$ ,  $S_0(d)$ ,  $S_2(d)$  определяются формулами (16), (19), (22), а  $f(d)$ ,  $\zeta_0(d)$  и  $\zeta_2(d)$  – формулами (17), (20), (23).

На рисунке представлена зависимость равновесного диаметра ЦМД от приложенного внешнего магнитного поля для пленки  $\{[\text{Co}(4\text{\AA})/\text{Pt}(7\text{\AA})]_8/\text{Co}(4\text{\AA})/\text{Pt}(9\text{\AA})\}_{18}$ .



**Рис.** Зависимость равновесного диаметра ЦМД от приложенного внешнего магнитного поля для пленки  $[[\text{Co}(4\text{\AA})/\text{Pt}(7\text{\AA})]_8/\text{Co}(4\text{\AA})/\text{Pt}(9\text{\AA})]_{18}$ . Точка 1 соответствует коллапсу, точка 2 – переходу в полосовой домен

В качестве альтернативы рассмотрим еще две другие модели для расчета критических параметров и полей ЦМД. Эти модели будем условно называть  $N$ -моделью и моделью монослоя (мономодель).

В рамках  $N$ -модели стеки Co/Pt рассматриваются как монослой с намагниченностью кобальта  $M_s$ , усредненной по объему стека:

$$M_s^{(N)} = \frac{M_s h X}{Xh + (X-1)s_1} = M_s \varepsilon^{(N)},$$

где  $\varepsilon^{(N)}$  – объемный фактор, представляющий собой долю магнитного материала в стеке.

В результате такого усреднения получаем систему  $N$  магнитных слоев толщиной  $Xh + (X-1)s_1$ , разделенных немагнитным слоем рутения Ru толщиной  $s_2$ . Это позволяет уйти от суммирования по стекам, а выражения для критических параметров и полей получаются из  $XN$ -модели, если сделать замены

$$\tilde{H} \rightarrow \tilde{H}^{(N)} = \frac{\tilde{H}}{\varepsilon^{(N)}}, \quad l_c \rightarrow l_c^{(N)} = \frac{l_c}{\varepsilon^{(N)}}.$$

В мономодели вся многослойная система сводится к монослойной однородно намагниченной ферромагнитной пленке толщиной  $[Xh + (X-1)s_1 + s_2]N - s_2$  с намагниченностью  $M_s^{(m)} = M_s \varepsilon^{(m)}$ . Объемный фактор в этом случае имеет вид

$$\varepsilon^{(m)} = \frac{NXh}{[Xh + (X-1)s_1 + s_2]N - s_2}.$$

Все формулы остаются в силе, если сделать замены

$$\tilde{H} \rightarrow \tilde{H}^{(m)} = \frac{\tilde{H}}{\varepsilon^{(m)}}, \quad l_c \rightarrow l_c^{(m)} = \frac{l_c}{\varepsilon^{(m)}}.$$

В таблице приведены критические параметры, рассчитанные для пленок  $\{[\text{Co}(4\text{\AA})/\text{Pt}(7\text{\AA})]_8/\text{Co}(4\text{\AA})/\text{Pt}(9\text{\AA})\}_{18}$ . Были использованы следующие параметры пленки:  $s_{\text{Ru}} = 0.9 \text{ nm}$ ,  $s_{\text{Pt}} = 0.7 \text{ nm}$ ,  $h = h_{\text{Co}} = 0.4 \text{ nm}$ . Характеристическая длина  $l_c = 4.43 \text{ nm}$  рассчитана из экспериментальных данных по периоду  $D_0 = 264.3 \text{ nm}$  полосовой доменной структуры. Из таблицы видно, что критические параметры, вычисленные в разных моделях, мало отличаются друг от друга, что позволяет использовать для оценок простую модель монослоя.

Таблица

**Критические параметры ЦМД, рассчитанные в трех моделях**

Параметры	Мономодель	$N$ -модель	$XN$ -модель
Характеристическая длина $l_c$ , nm	4.53	4.53	4.59
Поле коллапса $\frac{H_{b_c}}{4\pi M_s}$	0.2183	0.2177	0.2178
Поле эллиптической неустойчивости $\frac{H_{b_s}}{4\pi M_s}$	0.1764	0.1760	0.1758
Диаметр коллапса $d_{b_c}$ , nm	71.2981	71.3610	71.3240
Диаметр перехода в полосовой домен $d_{b_s}$ , nm	197.9853	198.1119	197.9140

### Заключение

На основе энергетического метода проведен анализ равновесного состояния изолированного ЦМД в многослойных ферромагнитных пленках с перпендикулярной анизотропией. Этот анализ позволил определить критические параметры существования ЦМД: поле коллапса и поле перехода в полосовой домен как функции толщины пленки.

Для анализа экспериментальных данных, полученных методом магнитно-силовой микроскопии в мультислоях, рассчитаны магнитостатические поля ЦМД и их производные. Асимптотические разложения нормальной компоненты  $h_z(r,z)$  магнитостатического поля позволили определить выражения для этой компоненты в элементарных функциях.

Полученные теоретические результаты можно использовать, в частности, для анализа пленок типа  $[(\text{Co}/\text{Pt})_{X-1}/\text{Co}/\text{Ru}]_N$ , которые активно исследу-

ются экспериментально. В качестве примера была выбрана двухкомпонентная система  $\{[\text{Co}(4\text{\AA})/\text{Pt}(7\text{\AA})]_8/\text{Co}(4\text{\AA})/\text{Pt}(9\text{\AA})\}_{18}$ . Рассчитаны критические параметры и поля ЦМД в трех различных моделях. Показано, что данные параметры для этих моделей мало отличаются. Полученный результат позволяет использовать для оценок простую модель усредненного монослоя.

Выражаю благодарность с. н. с. Е.А. Пилипенко за помощь в подготовке рукописи к печати.

1. *A. Ферт*, УФН **178**, 1336 (2008).
2. *D. Weller, J. Stöhr, R. Nakajima, A. Carl, M.G. Samant, C. Chappert, R. Mégy, P. Beauvillain, P. Veillet, G.A. Held*, Phys. Rev. Lett. **75**, 3752 (1995).
3. *M.T. Johnson, P.J.H. Bloemen, F.J.A. den Broeder, J.J. de Vries*, Rep. Prog. Phys. **59**, 1409 (1996).
4. *C.A. Fowler, Jr., E.M. Fryer*, Phys. Rev. **100**, 746 (1955).
5. *J.N. Chapman*, J. Phys. **D17**, 623 (1984).
6. *R. Allenspach, M. Stambanoni, A. Bischof*, Phys. Rev. Lett. **65**, 3344 (1990).
7. *P. Lecoeur, P.L. Trouilloud, G. Xiao, A. Gupta, G.Q. Gong, X.W. Li*, J. Appl. Phys. **82**, 3934 (1997).
8. *A. Lisfi, J.C. Lodder*, Phys. Rev. **B63**, 174441 (2001).
9. *Y.S. Lin, P.J. Grundy*, J. Appl. Phys. **45**, 4084 (1974).
10. *V. Gehanno, A. Marty, B. Gilles, Y. Samson*, Phys. Rev. **B55**, 12552 (1997).
11. *J.-U. Thiele, L. Folks, M.F. Toney, D.K. Weller*, J. Appl. Phys. **84**, 5686 (1998).
12. *O. Hellwig, G.P. Denbeaux, J.B. Kortright, E.E. Fullerton*, Physica **B336**, 136 (2003).
13. *O. Hellwig, A. Berger, J.B. Kortright, E.E. Fullerton*, J. Magn. Mater. **319**, 13 (2007).
14. *E.Y. Vedmedenko, A. Ghazali, J.-C.S. Levy*, Phys. Rev. **B59**, 3329 (1999).
15. *A. Wachowiak, J. Wiebe, M. Bode, O. Pietzsch, M. Morgenstern, R. Wiesendanger*, Science **298**, 577 (2002).
16. *K. Shigeto, T. Okuno, K. Mibu, T.S. Ono*, Appl. Phys. Lett. **80**, 4190 (2002).
17. *X.Z. Yu, N. Kanazawa, Y. Onose, K. Kimoto, W.Z. Zhang, S. Ishiwata, Y. Matsui, Y. Tokura*, Nature Mater. **10**, 106 (2011).
18. *M.N. Wilson, E.A. Karhu, A.S. Quigley, U.K. Röbber, A.B. Butenko, A.N. Bogdanov, M.D. Robertson, T.L. Monchesky*, Phys. Rev. **B86**, 144420 (2012).
19. *A. Fert, V. Cros, J. Sampaio*, Nature Nanotech. **8**, 152 (2013).
20. *W. Jiang, P. Upadhyaya, W. Zhang, G. Yu, M.B. Jungfleisch, F.Y. Fradin, J.E. Pearson, Y. Tserkovnyak, K.L. Wang, O. Heinonen, S.G.E. te Velthuis, A. Hoffmann*, Science **349**, 283 (2015).
21. *N.S. Kiselev, A.N. Bogdanov, R. Schäfer, U.K. Röbber*, J. Phys. **D44**, 392001 (2011).
22. *A. Fert, N. Reyren, V. Cros*, Nat. Rev. Mater. **2**, 17031 (2017).
23. *J.J. Cuomo, P. Chaudhari, R.J. Gambino*, J. Electron. Mater. **3**, 517 (1974).
24. *K. Chesnel*, in: Magnetism and Magnetic Materials, N. Panwar (Ed.), InTechOpen, London, UK (2018), Chap. 3.
25. *M.S. Pierce, C.R. Buechler, L.B. Sorensen, J.J. Turner, S.D. Kevan, E.A. Jagla, J.M. Deutsch, T. Mai, O. Narayan, J.E. Davies, Kai Liu, J. Hunter Dunn, K.M. Chesnel, J.B. Kortright, O. Hellwig, E.E. Fullerton*, Phys. Rev. Lett. **94**, 017202 (2005).

26. M.S. Pierce, J.E. Davies, J.J. Turner, K. Chesnel, E.E. Fullerton, J. Nam, R. Hailstone, S.D. Kevan, J.B. Kortright, Kai Liu, L.B. Sorensen, B.R. York, O. Hellwig, Phys. Rev. **B87**, 184428 (2013).
27. P. Kappenberger, S. Martin, Y. Pellmont, H.J. Hug, J.B. Kortright, O. Hellwig, E.E. Fullerton, Phys. Rev. Lett. **91**, 267202 (2003).
28. K. Chesnel, E.E. Fullerton, M.J. Carey, J.B. Kortright, S.D. Kevan, Phys. Rev. **B78**, 132409 (2008).
29. K. Chesnel, A. Safsten, M. Rytting, E.E. Fullerton, Nature Commun. **7**, 11648 (2016).
30. C. Banerjee, P. Gruszecki, J.W. Klos, O. Hellwig, M. Krawczyk, A. Barman, Phys. Rev. **B96**, 024421 (2017).
31. K. Chesnel, A.S. Westover, C. Richards, B. Newbold, M. Healey, L. Hindman, B. Dodson, K. Cardon, D. Montealegre, J. Metzner, T. Schneider, B. Böhm, F. Samad, L. Fallarino, O. Hellwig, Phys. Rev. **B98**, 224404 (2018).
32. L. Fallarino, A. Oelschlagel, J.A. Arregi, A. Bashkatov, F. Samad, B. Bohm, K. Chesnel, O. Hellwig, Phys. Rev. **B99**, 024431 (2019).
33. M. Hoffmann, B. Zimmermann, G.P. Müller, D. Schürhoff, N.S. Kiselev, C. Melcher, St. Blügel, Nat. Commun. **8**, 308 (2017).
34. S. Bordács, A. Butykai, B.G. Szigeti, J.S. White, R. Cubitt, A.O. Leonov, S. Widmann, D. Ehlers, H.A. Krug von Nidda, V. Tsurkan, A. Loidl, I. Kézsmárki, Sci. Rep. **7**, 7584 (2017).
35. J. Gao, S. Tanga, Y. Li, W. Xia, T. Tang, Y. Du, J. Appl. Phys. **112**, 073913 (2012).
36. C. Chappert, H. Bernas, J. Ferré, V. Kottler, J.-P. Jamet, Y. Chen, E. Cambril, T. Devolder, F. Rousseaux, V. Mathet, H. Launois, Science **280**, 1919 (1998).
37. T. Devolder, C. Chappert, Y. Chen, E. Cambril, H. Bernas, J.P. Jamet, J. Ferré, Appl. Phys. Lett. **74**, 3383 (1999).
38. T. Devolder, J. Ferré, C. Chappert, H. Bernas, J.-P. Jamet, V. Mathet, Phys. Rev. **B64**, 064415 (2001).
39. C. Vieu, J. Gierak, H. Launois, T. Aign, P. Meyer, J.P. Jamet, J. Ferré, C. Chappert, T. Devolder, V. Mathet, H. Bernas, J. Appl. Phys. **91**, 3103 (2002).
40. A. Aziz, S.J. Bending, H. Roberts, S. Crampin, P.J. Heard, C.H. Marrows, J. Appl. Phys. **98**, 124102 (2006).
41. R.L. Stamps, S. Breitkreutz, J. Akerman, A.V. Chumak, B. Hillebrands, Y. Otani, G.E.W. Bauer, J.-U. Thiele, M. Bowen, S.A. Majetich, M. Kläui, I.L. Prejbeanu, B. Dieny, N.M. Dempsey, J. Phys. D Appl. Phys. **47**, 333001 (2014).
42. O.L. Ermolaeva, N.S. Gusev, E.V. Skorohodov, M.V. Sapozhnikov, V.L. Mironov, Yu.V. Petrov, Materials **10**, 1034 (2017).
43. Yifan Liu, Andy Paul Chen, Lizhu Ren, Yang Liu, Shalabh Srivastava, Hyunsoo Yang, Yuan Ping Feng, Kie Leong Teo, ACS Appl. Electron. Mater. **1**, 1251 (2019).
44. Yurui Wei, Chengkun Song, Yunxu Ma, Hongmei Feng, Chenbo Zhao, Xiaolei Li, Chendong Jin, Jinshuai Wang, Chunlei Zhang, Jianbo Wang Jiangwei Cao, Qingfang Liu, J. Phys. D Appl. Phys. **52**, 065005 (2019).
45. H. Nakajima, H. Kawase, K. Kurushima, A. Kotani, T. Kimura, S. Mori, Phys. Rev. **B96**, 024431 (2017).
46. Masaaki Tanaka, Sho Sumitomo, Noriko Adachi, Syuta Honda, Hiroyuki Awano, Ko Mibu, AIP Adv. **7**, 055916 (2017).
47. C. Kooy, U. Enz, Philips, Res. Rep. **15**, № 1, 7 (1960).
48. I. Kaczer, Czech. J. Phys. **10**, 614 (1960).

49. *I. Kaczer, R. Gemperle*, Czech. J. Phys. **11**, 510 (1961).
50. Э. Бобек, Э. Дела Торе, Цилиндрические магнитные домены, Энергия, Москва (1977).
51. *A.A. Thiele*, J. Appl. Phys. **41**, 1139 (1970).
52. *J.A. Cape, G.W. Lehman*, J. Appl. Phys. **42**, 5732 (1971).
53. *A. Hubert, R. Schäfer*, Magnetic domains: the analysis of magnetic microstructures, Springer-Verlag, Berlin (2000).
54. *O. Hellwig, A. Berger, E.E. Fullerton*, Phys. Rev. Lett. **91**, 1972031 (2003).
55. *J.E. Davies, O. Hellwig, E.E. Fullerton, G. Denbeaux, J.B. Kortright, Kai Liu*, Phys. Rev. **B70**, 224434 (2004).
56. *A. Aharoni*, J. Appl. Phys. **64**, 488 (1982).
57. *O. Hellwig, A. Berger, J.B. Kortright, E.E. Fullerton*, JMMM. **319**, 132007 (2007).

*I.E. Dragunov*

#### MODEL CALCULATIONS OF EQUILIBRIUM PARAMETERS AND CRITICAL FIELDS OF CYLINDRICAL DOMAINS IN MULTI-LAYERED FERROMAGNETIC FILMS CHARACTERIZED BY PERPENDICULAR ANISOTROPY

The equilibrium state of an isolated cylindrical magnetic domain (CMD) in a multi-layered ferromagnetic film characterized by perpendicular anisotropy was studied theoretically on the basis of the energetic method. The equilibrium and critical parameters of the CMD were evaluated and the area of existence and stability was found. The results obtained within the frameworks of simplified models on the basis of a two-component film have been estimated.

**Keywords:** multi-layered ferromagnetic films, energetic method, scattering field energy, cylindrical magnetic domain, collapse field, field of elliptical instability, force function

**Fig.** Dependence of equilibrium diameter of CMD on the applied external magnetic field for the  $[[\text{Co}(4\text{\AA})/\text{Pt}(7\text{\AA})]_8/\text{Co}(4\text{\AA})/\text{Pt}(9\text{\AA})]_{18}$  film. Point 1 marks collapse, point 2 marks the transition to a strip domain

PACS: 61.72.Mm, 62.20.Fe, 62.20.Qp, 81.40.Ef, 81.40.Lm

Л.Ф. Сенникова, В.М. Ткаченко, Г.К. Волкова, А.Н. Гангало

## ВЛИЯНИЕ КОМБИНИРОВАННОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МЕДИ М06

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 9 апреля 2021 года

*Представлены результаты исследований структуры и физико-механических свойств меди М06 после комбинированной пластической деформации: равноканальное угловое прессование (РКУП) + прокатка и РКУП + гидроэкструзия. Даны сравнительные характеристики структуры, плотности и деформационного разуплотнения меди. Установлено, что при максимальной степени гидроэкструзии  $e = 1.0$  величина остаточных макронапряжений 1-го рода минимальна (0.063 GPa), т.е. практически отсутствует. Показано, что, несмотря на разный характер изменения плотности с ростом степени деформации, для исследуемых схем независимо от вида обработки металлов давлением (ОМД) при  $e = 1.0$  плотность меди увеличивается и достигает одинаковых значений. При последующем применении традиционной обработки давлением для вышеуказанных схем наблюдается снижение относительного разуплотнения материала по сравнению с РКУП.*

**Ключевые слова:** равноканальное угловое прессование, пластическая деформация, твердость, относительное разуплотнение, тонкая структура, прокатка, плотность, гидроэкструзия

### Введение

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) металлов и сплавов нацелена на формирование в объемных материалах нанокристаллической или субмикрокристаллической структуры [1]. Образование таких структур дает значительное улучшение механических свойств материалов, а именно высокую механическую прочность с сохранением пластичности на уровне, который невозможно достичь, используя обычные методы упрочнения.

Одной из проблем, сдерживающих широкое применение в промышленности методов ИПД, является не только необходимость получения высоких физико-механических свойств, но и обеспечение их однородного распределения по объему образца. Решением данной проблемы является использование традиционных методов ОМД. Поэтому в настоящее время в исследованиях способов получения нано- и субмикрокристаллических металлов все больше внимания концентрируется на комбинации методов ИПД и традиционных технологий ОМД. За счет такой комбинации можно увеличивать степень деформации и изменять ее маршрут, что приводит к получению более мелкозернистой структуры и улучшает механические свойства материала [2–9].

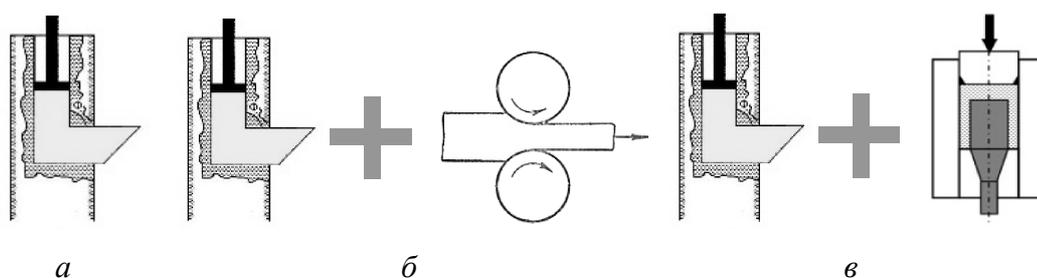
Кроме того, методы ИПД не являются формообразующими, а предназначены для формирования структуры и свойств материала. Дальнейшее же изготовление изделий из полученных заготовок требует использования ОМД. В настоящее время влияние режимов последующего монотонного деформирования на свойства субмикроструктурных материалов изучено недостаточно. В связи с этим важно исследовать воздействие ОМД на физико-механические свойства заготовок, предварительно обработанных методами ИПД.

Цель настоящей работы – изучение влияния комбинированной обработки, включающей РКУП и один из традиционных методов ОМД (прокатку и гидроэкструзию), на параметры тонкой структуры и физико-механические свойства меди марки М0б.

### Материал и методы исследования

Исходным материалом для исследований служил промышленный горячепрессованный пруток меди марки М0б диаметром 50 мм, который прессовали до диаметра 20 мм. Полученные заготовки отжигали при температуре 600°C в течение 2 ч.

Комбинированная пластическая деформация образца заключалась в последовательной обработке одним из методов интенсивной пластической деформации (РКУП) и одним из традиционных методов ОМД (прокатка, гидроэкструзия). Схемы деформации представлены на рис. 1.



**Рис. 1.** Схемы пластической деформации: а – РКУП, б – РКУП + прокатка, в – РКУП + гидроэкструзия

Равноканальное угловое прессование осуществляли при комнатной температуре, используя контейнер с углом пересекающихся каналов  $\theta = 90^\circ$ . Цилиндрические медные заготовки проходили через каналы деформирующей матрицы от 1 до 6 раз с поворотом заготовки на  $180^\circ$  после каждого прохода. Разовая эквивалентная деформация за один цикл прессования  $e = 1$ , суммарная за 6 проходов  $\Sigma e = 6$ . Последующей деформацией была либо прокатка, либо гидроэкструзия с суммарной степенью деформации  $\Sigma e = 1$ .

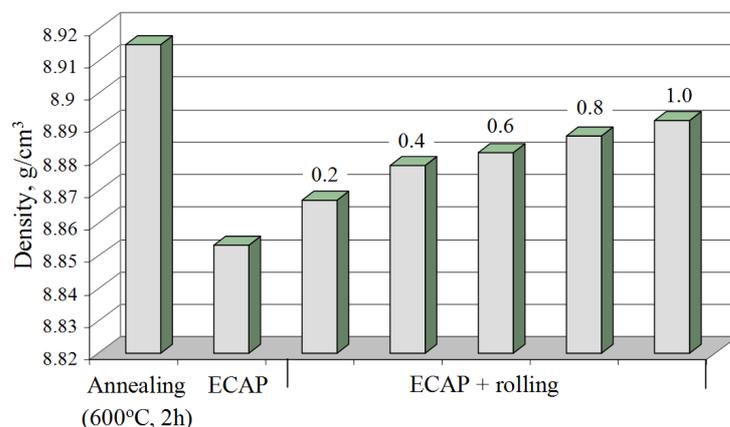
Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3 в медном  $K_\alpha$  - и  $K_\beta$  -излучении. Параметры тонкой структуры деформированной меди изучали методом аппроксимации. Анализировали кристаллографические плоскости первого и второго порядков отражения (111) и (220). Рассчитывали размер области когерентного рассеяния ОКР (блоков мозаи-

ки), величину микроискажений решетки  $\varepsilon$  (микронапряжения 2-го рода), плотность дислокаций, а также макронапряжения (напряжения 1-го рода или остаточные напряжения), действующие на исследуемой поверхности образца, в исследуемом направлении [10,11].

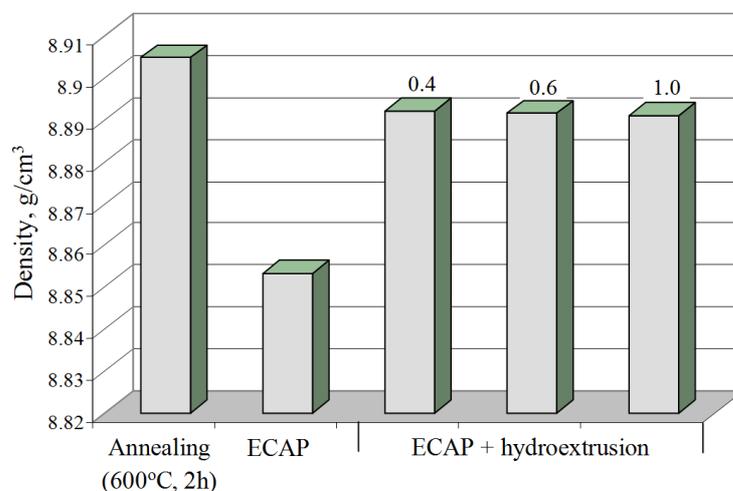
Термическую обработку образцов проводили в лабораторной печи СНОЛ-7,2 /1100 при температуре 600°C с выдержкой 2 h. Дефектную структуру (микропоры, микротрещины) анализировали косвенно путем волюметрических исследований, используя метод гидростатического взвешивания (весы SHIMADZU) при комнатной температуре. Физико-механические свойства образцов в исходном состоянии и после деформации анализировали методом дюрOMETрических (твердомер Виккерса HV-5) исследований.

### Результаты и их обсуждение

Изучение влияния комбинированной обработки на деформационную поврежденность материала показало, что различные схемы комбинированной пластической деформации по-разному влияют на плотность материала (рис. 2).



*a*



*б*

**Рис. 2.** Зависимость плотности меди от степени деформации для разных схем комбинированной обработки: *a* – РКУП + прокатка, *б* – РКУП + гидроэкструзия; числа над столбиками – значения степени деформации  $e$

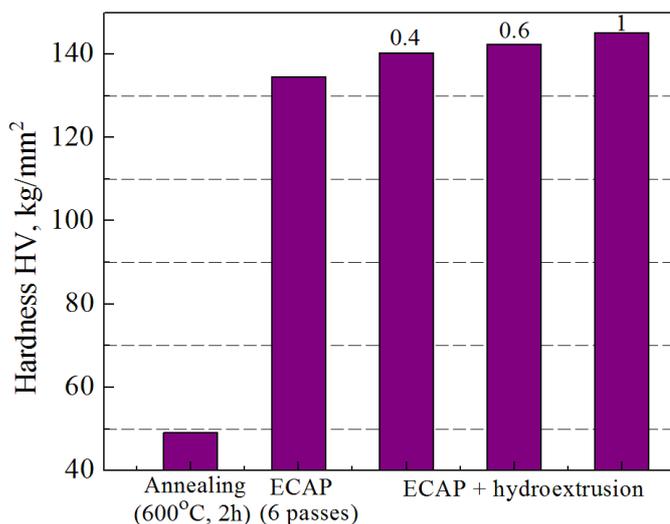
После вышеуказанных видов обработки на этапе проведения РКУП вследствие внесения большого количества дефектов в виде пор и микротрещин происходит уменьшение плотности меди по сравнению с отожженным материалом. Относительное разуплотнение при РКУП  $\Delta\rho/\rho_0 = 5.78 \cdot 10^{-3}$ .

Изменения плотности меди при комбинированных обработках (РКУП + прокатка и РКУП + гидроэкструзия) имеют разный характер. В случае РКУП + прокатка реализуется схема напряженного состояния путем неравномерного всестороннего сжатия, а в случае РКУП + гидроэкструзия – схема с двумя сжимающими и одним растягивающим напряжениями. При воздействии комбинированным методом РКУП + прокатка рост значений плотности материала происходит постепенно. На ранних этапах ( $e = 0.2$ ) традиционной обработки прокаткой плотность увеличивается незначительно, что свидетельствует о начальной стадии развития процесса залечивания микродефектов. А после гидроэкструзии наблюдается существенный рост плотности уже на начальных этапах деформации, что связано с интенсивным развитием процессов залечивания микродефектов, образованных на стадии РКУП. Однако, несмотря на разный характер изменения плотности с повышением степени деформации, для исследуемых схем независимо от вида ОМД при  $e = 1.0$  плотность меди достигает одинаковых значений.

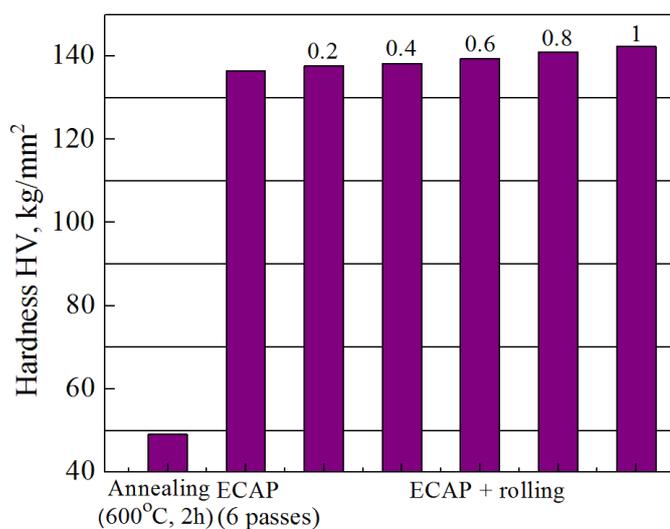
С увеличением степени традиционной деформации до  $e = 1.0$  относительное разуплотнение для обеих схем обработки снижается до значения  $\Delta\rho/\rho_0 = 2.61 \cdot 10^{-3}$  для прокатки и до  $\Delta\rho/\rho_0 = 1.54 \cdot 10^{-3}$  для гидроэкструзии. Таким образом, можно сделать вывод о снижении относительного разуплотнения материала для изучаемых схем при последующем применении традиционной обработки давлением.

На первом этапе деформация РКУП приводит к увеличению твердости материала примерно в 2.5 раза по сравнению с отожженным состоянием. Затем, независимо от схемы традиционной обработки (прокатка, гидроэкструзия), происходит дальнейший рост твердости на 10–15% по сравнению с РКУП. Твердость меди для всех исследуемых комбинаций пластической деформации (при одинаковой суммарной степени деформации) оказывается практически на одном уровне и составляет  $\sim 1450$  МПа (рис. 3).

Результаты расчетов параметров тонкой структуры меди М0б после указанных схем комбинированной деформации приведены в таблице. Как видим, эти схемы по-разному влияют на структурные характеристики. Параметры тонкой структуры меди, деформированной прокаткой с разной степенью деформации, показали различное поведение. Так, при увеличении степени деформации прокаткой происходит значительное дробление блочной структуры, а начиная со степени  $e = 0.6$  величина ОКР уменьшается до 68 nm. Микродеформация решетки (напряжения 2-го рода) и плотность дислокаций ожидаемо возрастают. Также увеличиваются растягивающие напряжения (напряжения 1-го рода). Следует отметить, что после деформации  $e = 1.0$  значения всех параметров тонкой структуры гораздо ниже, чем на промежу-



*a*



*б*

**Рис. 3.** Зависимость твердости меди от степени деформации для разных схем комбинированной обработки: *a* – РКУП + прокатка, *б* – РКУП + гидроэкструзия

точных этапах деформации. Уменьшение микронапряжений и плотности дислокаций может быть связано с появлением в структуре дополнительной системы скольжения дислокаций. По этой же причине и напряжения 1-го рода более чем в 3 раза меньше, чем для предыдущей степени деформации ( $e = 0.6$ ).

Кроме того, следует обратить внимание на тот факт, что при прокатке с  $e = 0.2$  блоки мозаики увеличились по сравнению с исходным их значением (после РКУП) практически на 40% ( $d = 132$  nm). Дальнейшая прокатка, как и все другие деформации, приводит к дроблению блоков. Вероятно, при минимальной степени деформации прокаткой происходит консолидация блоков, имеющих друг с другом минимальную угловую разориентацию. При дальнейшем увеличении степени деформации этот процесс не происходит.

Параметры тонкой структуры меди М06 после разных схем деформационной обработки

Вид деформации	Величина ОКР, nm	Микродеформация $\epsilon$ , $10^{-3}$	Плотность дислокаций $\rho$ , $10^{10} \text{ cm}^{-2}$	Напряжения 1-го рода, GPa
БРКУП ( $\Sigma e = 6$ )	95	1.00	1.99	+1.20
БРКУП + прокатка $\Sigma e = 6.2$ $\Sigma e = 6.6$ $\Sigma e = 7$	132	1.24	3.12	+1.44
	68	1.67	5.43	+1.75
	67	1.36	3.62	+0.44
БРКУП + ГЭ $\Sigma e = 6.4$ $\Sigma e = 6.6$ $\Sigma e = 7$	112	3.41	3.38	-0.59
	124	1.16	2.64	-0.38
	42	1.25	3.0	-0.06

Анализ параметров тонкой структуры после комбинированной деформации БРКУП + гидроэкструзия показал различное поведение характеристик тонкой структуры в зависимости от степени деформации гидроэкструзией: минимальная величина блочной структуры наблюдается в образцах со степенью  $e = 1.0$  ( $d = 42 \text{ nm}$ ), а максимальный уровень напряжений 2-го рода и плотности дислокаций отмечен в образцах после деформации со степенью  $e = 0.4$  ( $\epsilon = 3.41 \cdot 10^{-3}$ ,  $\rho = 3.38 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ). В структуре меди после гидроэкструзии присутствуют сжимающие макронапряжения 1-го рода. Обращает на себя внимание тот факт, что при максимальной степени гидроэкструзии  $e = 1.0$  эта величина минимальна (0.063 GPa), т.е. практически отсутствует.

### Заключение

Показано, что, несмотря на разный характер изменения плотности с увеличением степени деформации, для исследуемых схем независимо от вида ОМД при  $e = 1.0$  плотность меди увеличивается и достигает одинаковых значений.

При последующем применении традиционной обработки давлением для вышеуказанных схем наблюдается снижение относительного разуплотнения материала по отношению к РКУП.

Твердость меди для всех исследуемых комбинаций пластической деформации с ростом степени деформации увеличивается и при одинаковой суммарной степени деформации достигает высоких значений  $\sim 1450 \text{ МПа}$ .

Анализ параметров тонкой структуры меди, деформированной разными способами комбинированной пластической деформации, показал, что параметры ведут себя по-разному в зависимости от вида деформации. Однако общим является тот факт, что напряжения и плотность дислокаций увеличиваются при всех видах деформации, что может указывать на возрастание ко-

личества одиночных хаотически расположенных дислокаций и дислокационных петель малого и большого радиусов, а также их комплексов.

1. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
2. M. Kulczyk, W. Pachla, A. Mazur, M. Suś-Ryszkowska, N. Krasilnikov, K.J. Kurzydłowski, MATER SCI-POLAND **25**, 991 (2007).
3. Л.Ф. Сенникова, А.А. Давиденко, В.З. Спусканюк, В.Ю. Дмитренко, Т.А. Загорецкая, Вопросы материаловедения № 4 (76), 35 (2013).
4. А.М. Иванов, Вестник БГТУ № 10 (83), 19 (2019).
5. А.М. Иванов, Вестник машиностроения № 2, 81 (2017).
6. С.П. Яковлева, С.Н. Махарова, П.Г. Мордовской, Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты) № 1 (70), 52 (2016).
7. S.V. Dobatkin, O.V. Rybalchenko, V.F. Terent'ev, D.V. Prosvirnin, E.V. Zolotarev, W. Skrotzki, A.N. Belyakov, G.I. Raab, Mater. Sci. Eng. **A723**, 141 (2018).
8. А.Б. Найзабеков, С.Н. Лежнев, Т.А. Койнов, Е.А. Панин, Вестник ДГТУ **18**, 289 (2018).
9. В.Н. Варюхин, Е.Г. Пащинская, С.В. Добаткин, С.Г. Сынков, В.М. Ткаченко, А.В. Решетов, ФТВД **12**, № 4, 53 (2002).
10. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев, Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия, Металлургия, Москва (1982).
11. А.А. Русаков, Рентгенография металлов, Атомиздат, Москва (1997).

L.F. Sennikova, V.M. Tkachenko, G.K. Volkova, A.N. Gangalo

## EFFECT OF COMBINED PLASTIC DEFORMATION ON THE STRUCTURE AND THE PROPERTIES OF COPPER M06

The results of testing of the structure and physical and mechanical properties of copper M06 after combined plastic deformation (equal-channel angular pressing (ECAP) + rolling and ECAP + hydroextrusion) are reported. The data of the comparative analysis of the structure, density and deformation decompaction are presented. It is found that the maximum degree of hydroextrusion  $e = 1.0$  is associated with the minimum of the residual macrostresses of the first kind (0.063 GPa), i.e. it is practically vanishing. It is demonstrated that despite different character of density evolution in the tested schemes with respect to the increase in the deformation degree, the density of copper increases and achieves the same value at  $e = 1.0$  irrespective of the type of pressure processing of the metal (PPM). Application of conventional pressure treatment after the studied schemes results in reduction of the relative decompaction of the material as compared to ECAP.

**Keywords:** equal-channel angular pressing, plastic deformation, hardness, relative decompaction, thin structure, rolling, density, hydroextrusion

**Fig. 1.** Schemes of plastic deformation: *a* – ECAP, *b* – ECAP + rolling, *c* – ECAP + hydroextrusion

**Fig. 2.** Deformation degree dependence of copper density under different schemes of combined processing: *a* – ECAP + rolling, *b* – ECAP + hydroextrusion; the numbers above the columns are the values of the deformation degree  $e$

**Fig. 3.** Deformation degree dependence of copper hardness under different schemes of combined processing: *a* – ECAP + rolling, *б* – ECAP + hydroextrusion

PACS: 61.25.H-, 61.43.Bn

I.B. Krasnyuk, T.N. Melnik, V.M. Yurchenko

## SURFACE-DIRECTED TWO-DIMENSIONAL WAVE STRUCTURES IN CONFINED BINARY MIXTURES

Donetsk Institute for Physics and Technology named after A.A. Galkin

Received July 21, 2021

*The process of formation of two-wave structures in binary mixtures (for instance, polymer blends or binary alloys), which is described by the Cahn–Hilliard (CH) equation with dynamic boundary conditions with feedback, is considered. Asymptotic periodic impulse structures of relaxation, pre-turbulent and turbulent type with finite, countable or uncountable number of fronts of discontinuities per a period are studied. It is found that asymptotic structures are elements of the attractor of the initial value boundary problem. Application to a square-shaped binary polymer is considered. Computer simulation describing the formation of crystallites in melts is done.*

**Keywords:** Cahn–Hilliard equation, nonlinear dynamic boundary conditions, limit distributions of relaxation, pre-turbulent or turbulent type

### Introduction

Last years, network scientists have directed their interest to the multi-layer character of real-world systems, and explicitly considered the structural and dynamical organization of graphs made of diverse layers between its constituents. Most complex systems include multiple subsystems and layers of connectivity and, in many cases, the interdependent components of systems interact through many different channels. Such a new perspective is indeed found to be the adequate representation for a wealth of features exhibited by networked systems in the real world. The contributions presented in this Focus Issue cover, from different points of view, the many achievements and still open questions in the field of multi-layer networks, such as: new frameworks and structures to represent and analyze heterogeneous complex systems, different aspects related to synchronization and centrality of complex networks, interplay between layers, and applications to logistic, biological, social, and technological fields.

### Formulation of the problem

In this paper, we study an initial value boundary problem, which describes the process of formation of two-dimensional spatial-temporal structures in symmetric diblock copolymers, which are confined by unite cube. We consider evolution of one component of a binary mixture, which is modeled by the two-dimensional

convective Cahn–Hilliard equation [1] with dynamic boundary conditions with feedback and some initial conditions. This model describes distribution of concentration in a binary melt after surface (super)cooling. We assume that velocities of nucleation of crystallites, which arise on the sides of the square, are nonlinear functions on concentration and temperature that correspond to real experimental data [2]. Indeed, the frequency of nucleation can be approximated by a parabolic function with negative second derivatives with respect to the temperature of crystallization ([2], Fig. 60). Hence, the flow of concentration  $J \sim u_x$  is the same nonlinear function at the sides of the square  $x = 0$  and  $x = l$ . The same statement is true for the coordinates  $y = 0$  and  $y = l$ , where  $l$  is the size of the system. Then we can consider the boundary conditions

$$u_x(t, 0, y) = F_1[u_x(t, 0, y)], \quad u_x(t, l, y) = F_2[u_x(t, l, y)], \quad (1)$$

$$u_y(t, x, 0) = G_1[u_y(t, x, 0)], \quad u_y(t, x, l) = G_2[u_y(t, x, l)], \quad (2)$$

where  $F_1, F_2, G_1, G_2$  are given non-linear functions, and the initial conditions must be added. In a similar way, we can consider boundary conditions for the derivatives  $u_{xxx}$  and  $u_{yyy}$ , respectively. Next, the CH-equation can be linearized in the vicinity of the disordered phase  $u = 0$ , and, as a result, we have the initial value boundary problem with non-linear boundary conditions.

The main observation is that solutions of the problem can be found as

$$u(t, x, y) = f(t + a_1x) + g(t + a_2y), \quad (3)$$

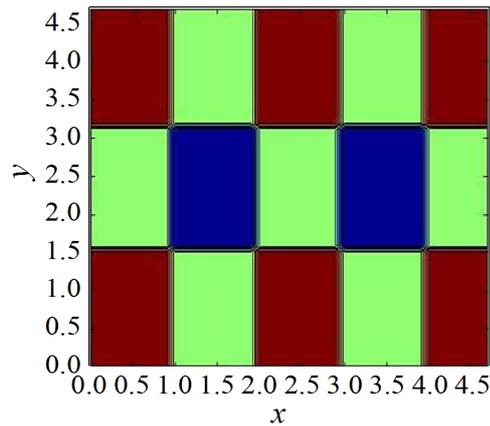
where  $f$  and  $g$  are unknown functions;  $a_1$  and  $a_2$  are parameters of the problem. Then it will be proved that the functions  $f(\zeta)$  and  $g(\eta)$  tend to periodic piecewise constant limit functions as  $t \rightarrow +\infty$  with finite or infinite number of the points of discontinuities per periods. The resulting solutions are presented in Fig. 1.

Indeed, the problem can be reduced to the difference equation

$$f\left(t + \frac{l}{a_1}\right) = \Phi_1[f(t)] \quad (4)$$

for function  $f$ , and to a similar difference equation for function  $g$ , but with another map  $\Phi_2$ . The solutions of these equations are asymptotic periodic piecewise constant impulses (see [3]). Hence, an asymptotic solution  $u(t, x, y)$  is the sum of such impulses. In 1D-case, the problem has been solved for confined binary alloys [4] and for polymer blends [5].

Let's consider a binary mixture which is placed into a square of size  $l$ . Assume that the mixture  $L$  is supercooled to the temperature  $T < T_g$ , where  $T_g$  is the temperature of phase surface decomposition. We suppose also that we are dealing with a bulk copolymer melt which is in a disordered state  $u = 0$  initially and  $u(t, x, y)$  is one of the components of the binary mixture.



**Fig.1.** Limit distributions of relaxation type in 2D-case

Next, we consider the convective CH-equation of the form [1]:

$$u_t - a_1 u_x - a_2 u_y = \left[ k_1 u(1-u^2) + u_{xx} \right]_{xx} + \left[ k_2 u(1-u^2) + u_{yy} \right]_{yy} \quad (5)$$

with the boundary conditions [5,6,7]:

$$u_x = F_1[u] \text{ at } x=0, \quad u_x = F_2[u] \text{ at } x=l, \quad (6)$$

$$u_y = G_1[u] \text{ at } y=0, \quad u_y = G_2[u] \text{ at } y=l, \quad (7)$$

$$u_{xxx} = \Upsilon_1[u] \text{ at } x=0, \quad u_t = \Upsilon_2[u] \text{ at } x=l, \quad (8)$$

$$u_{yyy} = \Psi_1[u] \text{ at } y=0, \quad u_t = \Psi_2[u] \text{ at } y=l, \quad (9)$$

where  $F_k, G_k, \Upsilon_k, \Psi_k \in C^4(I, I)$  are given functions, and  $I$  is an open bounded interval. The initial conditions are

$$u(x, 0) = u_0(x). \quad (10)$$

If the right-hand sides of the boundary conditions are zero, then we obtain the double Neumann boundary conditions. We can also consider so-called dynamic boundary conditions with additional terms  $u_{ttt}$  and  $u_t$ . Indeed, as remarked in [6], «a dynamic boundary condition recently proposed by some physicist to account for interactions with the walls». Further, as noted in [8,9,10], dynamical interaction with the boundary surface must be taken into account for some materials. Mathematically, this fact corresponds to the considering a free energy functional of a system, which contains also a boundary contributions.

Thus, we can consider classical the double-Neumann or double-Robin type boundary conditions or non-classical boundary conditions of Wentzell type (see [6]). It means that the surface rate or the flow of concentration is proportional to the variational derivative  $\delta F[u]/\delta u$ , where  $F[u]$  is the free energy functional on the surface  $\Omega$ :

$$\tau_u = -\gamma \delta F[u] / \delta u, \quad (11)$$

where  $\tau_u$  is the relaxation time of the concentration of binary mixture,  $\gamma$  is proportional to the frequency of collision between the atoms on the flat wall which confines the binary mixture. The right side of (11) plays the role of the driving force. In particular, we can choose

$$\delta F[u] / \delta u := \alpha \Delta_{\Gamma} u - \partial_n u - \beta u. \quad (12)$$

Here  $\alpha, \beta$  are constants,  $\Delta_{\Gamma} u$  is the Laplace–Beltrami operator. Without this operator, we obtain the classical Robin boundary conditions

$$\tau_u u_t = -u_x u - \beta u \quad (13)$$

in the one-dimensional case on the flat wall. At first, being applied to polymer binary mixtures, this type of the boundary condition has been considered in [11,12]. For binary alloys, such conditions have been considered in [5] for the first time.

The present paper is aimed to considering of generalized boundary conditions in the form

$$\tau_u u_x = \Phi \left[ \partial_n u, \partial_n^3 u, u \right], \quad (14)$$

where  $\Phi$  is a nonlinear function with feedback that depends also on additional parameters of the problem. We confined ourselves by the study of the convective CH-equation in a bounded domain  $\Omega \subset R^3$ . For simplicity, we assume that  $\Omega$  is a cube of size  $l$ . On each surface in  $x, y$ -space, there are dynamic boundary conditions of type (14) with additional «classical» stationary boundary conditions

$$\partial_n^3 u = \Psi \left[ \partial_n u, \partial_n^3 u, u \right] \quad (15)$$

on  $\partial\Omega$ , where  $\Psi[\cdot]$  is a given functional. Indeed, the homogeneous boundary condition for the CH-equation is well-known in literature

$$\partial_n^3 u = 0. \quad (16)$$

### Reduction of the problem to difference equations of continuous type

We begin from the determination of function  $u = (N_A - N_B) / (N_A + N_B)$  called an order parameter, and where the chain of  $N_A$  subunits is covalently bonded to the chain of  $N_B$  subunits, and  $N_A + N_B = 1$ ;  $a^{-1}$  is a dimensionless velocity of convection. Here,  $k := k - k_c$  is the Flory–Huggins parameter,  $k_c$  is the critical value of phase decomposition. Note that if  $k > k_c$ , there are sinusoidal fluctuations in the vicinity of the disordered phase  $u = 0$ . If  $k < k_c$ , there are monotone fluctuations of the order parameter.

Further, at a neighborhood of the mean value  $u = 0$  (when  $N_A = N_B$ ), we can consider the linearized CH-equation:

$$u_t + a_1 u_x + a_2 u_y = [k_1 u + u_{xx}]_{xx} + [k_2 u + u_{yy}]_{yy}. \quad (17)$$

A solution of this equation can be found in the form

$$u(t, x, y) = f(t - x/a_1) + g(t - y/a_2). \quad (18)$$

We assume that  $a_1, a_2 > 0$ . Then, substituting representation (18) into equation (17), we obtain two ordinary difference equations:

$$\lambda_1 f_{\zeta\zeta}(\zeta) + f_{\zeta\zeta\zeta\zeta}(\zeta) = 0, \quad (19)$$

$$\lambda_2 g_{\eta\eta}(\eta) + g_{\eta\eta\eta\eta}(\eta) = 0, \quad (20)$$

where  $\zeta = t + x/a_1$ ,  $\eta = t - y/a_2$  and  $\lambda_1 = k_1 a_1^2$ ,  $\lambda_2 = k_2 a_2^2$ .

We assume that  $\lambda_1 < 0$ . By definition,  $\lambda_1 = \chi - \chi_c$ , where  $\chi$  is the Flory–Huggins parameter, which characterizes the interaction between atoms in polymer blends [13]. That is  $\chi < \chi_c$ , where  $\chi_c$  is the critical parameter of phase decomposition of the disordered phase of polymer melt into two ordered phases. It will be shown that if  $\chi < \chi_c$ , then there are monotone distributions of the concentration of one component of a binary mixture. In this case, surface perturbations are dominating, and we can speak about surface induced ordering in the melt volume, as  $T < T_c$ , where  $T_c$  is the critical temperature of surface decomposition into two ordered surface-induced phases.

Then we can find solutions exactly. Indeed, we assume that  $a_1, a_2 > 0$ . Then it follows from (18) that function  $f(x(t), t)$  constant along characteristic  $dx(t)/dt = a_1$ , function  $g(y(t), t)$  is constant along characteristic  $dy(t)/dt = a_2$ . Next, after integrating equations (19), (20) from points  $\zeta_0 = t$ ,  $\eta_0 = t$  to points  $\zeta_0 = t + 1/a_1$  along characteristics  $dx(t)/dt = a_1$  and  $dy(t)/dt = a_2$ , respectively, we have the following relation:

$$f'(l, t) - f'(0, t) = C_1 \exp(\alpha_1 t) + C_2 \exp(\alpha_2 t), \quad (21)$$

where  $\alpha_1 = \sqrt{\lambda_1}$ ,  $\alpha_2 = \sqrt{\lambda_2}$  and  $C_1, C_2 \in R$ . Then it follows from relations

$$f(l, 0) - f(0, 0) = C_1 \alpha_1^{-1} + C_2 \alpha_2^{-1} + C_3, \quad (22)$$

$$f'(l, 0) - f'(0, 0) = C_1 + C_2, \quad (23)$$

$$f''(l, 0) - f''(0, 0) = C_1 \alpha_1 - C_2 \alpha_2, \quad (24)$$

that

$$C_1 = (\alpha_1 + \alpha_2)^{-1} + \alpha_2 [f'(l, 0) - f'(0, 0)] + f''(l, 0) - f''(0, 0), \quad (25)$$

$$C_2 = \alpha_2^{-1} [C_1 \alpha_1 - f''(l, 0) + f''(0, 0)], \quad (26)$$

$$C_3 = f(l, 0) - f(0, 0) - C_1 \alpha_1^{-1} - C_2 \alpha_2^{-1}. \quad (27)$$

We confined ourselves by the study of the case of  $C_1 = 0$ . Then

$$f'(l, t) - f'(0, t) = C_2 \exp(\alpha_2 t), \quad (28)$$

Where  $\alpha_2 < 0$ . We derive from (28) that

$$f'(l, t) - f'(0, t) \Rightarrow 0 \quad (29)$$

as  $t \rightarrow +\infty$  for all points  $t \in R^+$ .

Next, after integrating (19) from  $\zeta = t$  to  $\zeta = t - l/a_1$ , we obtain:

$$f'''(t) - f'''(t - l/a_1) + \lambda_1 [f'(t) - f'(t - l/a_1)] = 0. \quad (30)$$

Now we use double Neumann–Neumann boundary conditions. Then a functional equation follows from differential-difference equation (30):

$$G_1[f(t)] - F_2[f(t - l/a_1)] + \lambda_1 \{G_1[f(t)] - F_2[f(t - l/a_1)]\} = 0. \quad (31)$$

Further we suppose that equation (31) can be solved so that

$$f(t) = \Phi_1[f(t - l/a_1)], \quad (32)$$

where  $-l/a_1 \geq t < 0$ . Map  $\Phi_1 \in C^2(I, I)$  where  $I$  is an open bounded interval. We consider only the class of so-called unimodal maps [3], which have only one extreme point. An example is the well-known logistic map  $u \rightarrow \lambda u(1 - u)$ , which maps interval  $[0, 1]$  into itself.

In the same way, we can obtain the difference equation for function  $g(\eta)$

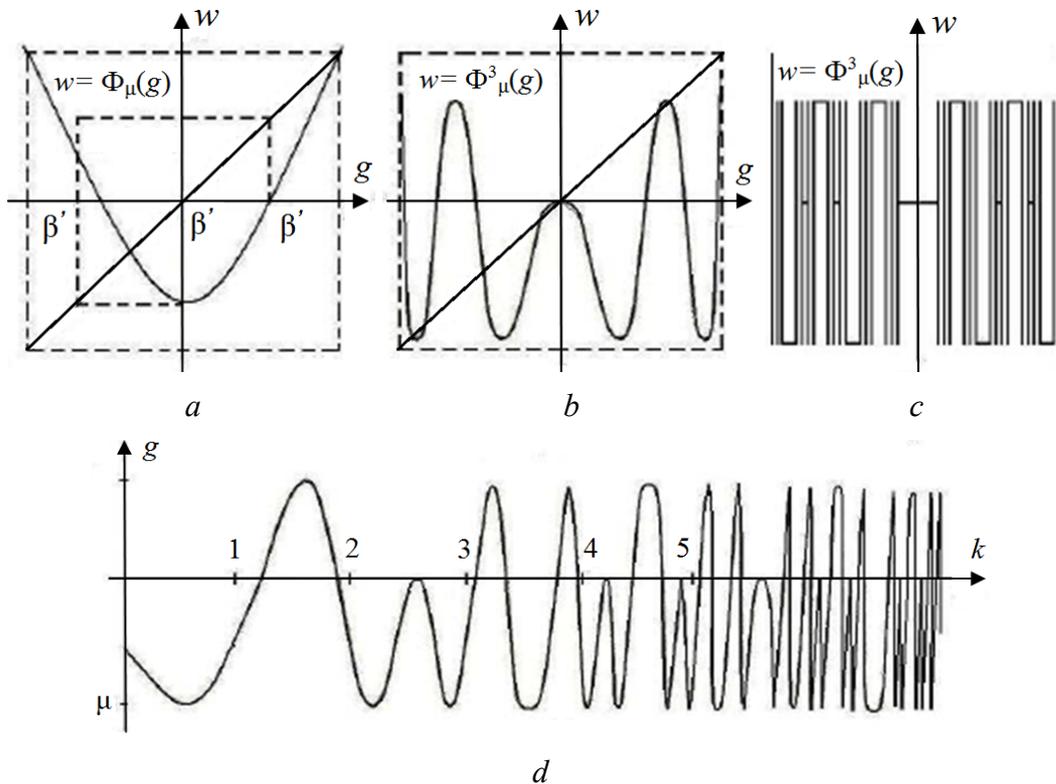
$$g(t) = \Phi_2[g(t - l/a_2)], \quad (33)$$

where  $\alpha_2 > 0$ . The solution of equation (32) can be found with step by step iterating of the initial function  $h_1(t)$  on  $-l/a_1 \leq t < 0$  with the aid of map  $\Phi_1 : I \rightarrow I$ . In typical cases, limit solution  $p_1(t)$  is a piecewise constant periodic function with finite, countable or uncountable set of points of discontinuities  $\Gamma$  on a period. If  $\Gamma$  is finite, then we deal with solutions of relaxation type. If  $\Gamma$  is countable, then we have limit distributions of pre-turbulent type. If  $\Gamma$  is uncountable, then we have limit distributions of turbulent type (see Fig. 1).

Here,  $p_1(t) \in P^+$  for almost all points  $t \in R^+$  excluding a set of points of meager Lebesgue zero, where  $P^+$  is a set of attractive fixed points of map  $\Phi_1$  [3]. Parameter  $\lambda_1 = k_1 a_1^2$  is a parameter of period doubling bifurcations of limit solutions because map  $\Phi_1$  depends on this parameter. Thus, the mobility of atoms  $k_1$  and the velocity of convection  $a_1$  are bifurcation parameters. Note that the mobility  $k_1 = k_1(\theta)$  can be a monotone function depending on dimensionless temperature  $\theta$ . But there is also a special case  $k_1 \sim k_1 \theta^{-1}$ . If a mixture is cooled at flat walls, then oscillating structures with non-monotone amplitudes appear at the surface. Next, these wave-type structures propagate into the volume of the mixture with exponential decay amplitudes. If  $t \rightarrow +\infty$ , then the spatial temporal structures tend to the function

$$p(\zeta, \eta) = p_1(\zeta) + p_2(\eta), \quad (34)$$

where  $\zeta = t - x/a_1$  and  $\eta = t - y/a_2$ . Here  $p_1(\zeta) \in P_1^+$  and  $p_2(\eta) \in P_2^+$ , where  $P_1^+$ ,  $P_2^+$  are attractive fixed points of maps  $\Phi_1$  and  $\Phi_2$ , respectively. In Fig. 2, the results of computer simulation of limit distributions of concentration are presented.



**Fig. 2.** Limit distributions of pre-turbulent type with countable points of discontinuities per a period

For limit distributions of pre-turbulent type, there are thickening lines. For limit distributions of turbulent type, there are Cantor type sets of lines of discontinuous for wave fronts of propagation of concentration in the volume. It is similar to well-known Sierpinski carpet. As a result, there is directional ordering, so that in  $Ox$  direction we have solutions of relaxation type for example, and solutions of relaxation type in  $Oy$  direction. There are also the following cases: relaxation  $\oplus$  pre-turbulent type, relaxation  $\oplus$  turbulent type, relaxation  $\oplus$  turbulent type, pre-turbulent  $\oplus$  turbulent type and so on.

### Reduction of problem to a system of difference equations at a plane

In this section, we consider common case without surface solidification of the melt one in one direction. Then the problem can be reduced to the functional relations:

$$G_1[f(t) + g(t - y/a)] - G_2[f(t - l/a) + g(t - y/a)] +$$

$$+ \lambda(F_1[f(t)+g(t-y/a)]-G_2[f(t-l/a)+g(t-y/a)])=0, \quad (35)$$

$$\begin{aligned} & \hat{G}_1[f(t-x/a)+g(t)]-\hat{G}_2[f(t-x/a)+g(t-l/a)] + \\ & + \lambda(\hat{F}_1[f(t-x/a)+g(t)]-\hat{F}_2[f(t-x/a)+g(t-l/a)])=0, \end{aligned} \quad (36)$$

where we assume that  $l_1 = l_2 = l$  and  $a_1 = a_2 = a$ . Since functions  $f(t-x/a)$  and  $g(t-y/a)$  are constant along lines  $dx/dt = a$  and  $dy/dt = a$ , we can consider relations (35), (36) only at points  $x = l$  and  $y = l$ . So we obtain that

$$\begin{aligned} & G_1[f(t)+g(t-l/a)]-G_2[f(t-l/a)+g(t-l/a)] + \\ & + \lambda(F_1[f(t)+g(t-l/a)]-G_2[f(t-l/a)+g(t-l/a)])=0, \end{aligned} \quad (37)$$

$$\begin{aligned} & \hat{G}_1[f(t-l/a)+g(t)]-\hat{G}_2[f(t-l/a)+g(t-l/a)] + \\ & + \lambda(\hat{F}_1[f(t-l/a)+g(t)]-\hat{F}_2[f(t-l/a)+g(t-l/a)])=0. \end{aligned} \quad (38)$$

Next, we assume that these relations are solvable so that

$$f(t) = \Phi_1[f(t-l/a), g(t-l/a)], \quad (39)$$

$$g(t) = \Phi_2[f(t-l/a), g(t-l/a)]. \quad (40)$$

If the map  $\Phi : (f, g) \rightarrow [\Phi_1(f, g), \Phi_2(f, g)]$  is a structurally stable hyperbolic map, then functions  $f(t)$ ,  $g(t)$  are asymptotic  $2^N l/2$ -periodic piecewise-constant functions with finite or infinite number of the points of discontinuities per a period, where  $N$  is the least common multiple of attractive circles of the map  $\Phi : I \times I \rightarrow I \times I$  [14].

### Points of discontinuities

Let us consider an initial curve  $v_h = \{u \in R^n : u = h(t), t \in [0, 1]\}$  and define the set  $H^+ = \{h(t) \in H\}$  such that: (i)  $v_h \cap W^s(a) = \emptyset$  if  $\dim W^s(a) < n-1$ ; (ii) if  $h(t') \in W^s(a)$  and  $\dim W^s(a) < n-1$ . Then at  $t = t'$  the curve  $v_h$  intersects  $W^s(a)$ ; (iii)  $\det D\varphi_u \neq 0$  if  $u \in W^s(a)$  and  $\dim W^s(a) = n-1$ ; (iiii) if unstable manifold  $W^u(a)$  of point  $a' \in \Omega(\varphi)$  such that  $\dim W^u(a) < 1$  intersects with a stable manifold  $W^s(a')$  of point  $a' \in \Omega(\varphi)$ , then this intersection is transversal.

Then we obtain from (iiii) that the map  $\varphi^N$  has a one-dimensional separatrix going from one saddle to another saddle.  $H^+$  is a set of the second category in  $C^0$  topology, at follows from 1D-case [3]. Function  $p_h(t)$  is multivalued on the set

$$\Gamma_p = \bigcup_{i=0}^{\infty} \{t \in [i, i+1) : h(t-i) \in W^s(a), a \in P^\pm\}, \quad (41)$$

$p(t) \in C^0(R^+ \Gamma_p, P^+)$  and  $p(t) \equiv \phi^{i \bmod N}(a) \equiv p^*(t)$  on every interval  $J \in [i, i+1)$ ,  $i = 0, 1, \dots$  such that  $J = J'(\bmod 1)$ ,  $h(J') \subset W^s(a)$ ,  $a \in P^+$ .

Thus, three-dimensional CH-equation with nonlinear flow at the facet of the cube and the nonlinear dynamic boundary conditions has been considered. It is shown that the IBVP has a unique oscillating solution with non-decreasing amplitude which tends to a piecewise constant periodic distributions in the form of  $u(x, y, z, t) = P(t + \lambda_1 x, t + \lambda_2 y, t + \lambda_3 z)$  as  $t \rightarrow +\infty$ , where  $\lambda_k \in R$ ,  $k = 1, 2, 3$ . Distribution  $P(\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3)$  is  $2^N p$ -periodic on every argument;  $p = \lambda_k n_k$ ,  $k = 1, 2, 3, \dots$ ,  $n_k = 2, 3, \dots$ , and  $N$  is the least common multiple of the periods of attracting cycles of map  $\Phi: R^3 \rightarrow R^3$  where  $\Phi = (\Phi_1^{n_1}, \Phi_2^{n_2}, \Phi_3^{n_3})$ . As a result, the problem is reduced to the equations:

$$\hat{u}_k(t + p) = \Phi_k[\hat{u}_1(t), \hat{u}_2(t), \hat{u}_3(t)], \quad \Phi_k := \Phi_k^{n_k}, \quad k = 1, 2, 3, \quad u_k := \Phi_k^{n_k}[u_k], \quad (42)$$

where  $u_k$  are the original components of solutions. As noted above, asymptotic behavior of the solution of system (42) is known.

### Applications to polymer systems. 2D-case

We assume that polymer blends are in a disordered state  $u = 0$ . Then under action of surface (super)cooling, blends form ordered regions of 1 micrometer by the order. We consider spatial-temporal ordering in a melt which arise for surface temperatures  $T_g < T < T_m$ , where  $T_g$  is the glass temperature, and  $T_m$  is the melting temperature. We assume also that there is surface cooling with feedback which results in nucleation of crystallites of nanometer-size areas. Such process of nucleation will be described by dynamic boundary conditions with feedback.

We consider a binary mixture which is placed in a square of size  $l$ . It will be shown that surface nucleation with feedback results in appearing spatial-temporal traveling waves of relaxation, pre-turbulent and turbulent type in the square. In Fig. 2, the results of computer simulation are shown. Similar distributions are typical for nanometer-side crystallites for Au or NaCl. An example of latter case is the change in color of Cd crystals [15].

We also show mathematically what a scenario of change of the dimensionality of the system is. Indeed, as noted in [15], Fig. 6: «If a NsM consists of thin needle-shaped or flat, two-dimensional crystallites, only two or one dimension of the building blocks becomes comparable with the length scale of the physical phenomenon». In these case, the NsM becomes a two-or or dimensional system according to this phenomenon.

The ordering effect can be described mathematically by composition of limit solutions of the form: limit constant solutions  $\oplus$  oscillating solutions of relaxation type. For decomposed waves  $f(t - x/a)$  and  $g(t - y/a)$ , it means that in  $Ox$ -direction the boundary conditions are

$$u_t = F_1[u] \Big|_{x=0}, \quad u_t = F_2[u] \Big|_{x=l} \quad (43)$$

and in  $Oy$ -direction the boundary conditions are

$$u_t = G_1[u] \Big|_{y=0}, \quad u_t = G_2[u] \Big|_{y=l}, \quad (44)$$

where  $F_1, F_2$  are monotone functions, and  $G_1, G_2$  are non-monotone functions. There are also situation when we have limit distributions constant  $\oplus$  constant, constant  $\oplus$  pre-turbulent, constant  $\oplus$  turbulent, relaxation  $\oplus$  relaxation, relaxation  $\oplus$  pre-turbulent, relaxation  $\oplus$  turbulent, pre-turbulent  $\oplus$  turbulent and turbulent  $\oplus$  turbulent types in  $Ox$ - and  $Oy$ -directions, respectively.

### Conclusions

In this paper, theoretical results describing different scenarios of the surface induced ordering in a confined 2D-binary mixture have been considered. A new type of «mixed multi-directed turbulence» is constructed mathematically, so that in every 2D = 1D  $\oplus$  1D-direction we have a different type of «turbulence». Thus, there are limit distributions in a square with dynamic non-linear nucleation of crystallite from the sides of square, which results in oscillating piecewise-constant periodic distributions of concentration of binary mixture with finite, countable or uncountable number of fronts of discontinuities per a period. The number of oscillations in every 1D-direction can be different. Thus we have different oscillating behavior of limit distributions of concentration in different directions of the sides of the square. Mathematical results have been compared with the experiment.

The author is grateful to A.N. Artemov (Ukraine) and Roman Taranets (USA) for the valuable discussion. Special thanks are due to A.N. Artemov for the help in modeling of Fig. 1.

1. *A. Eden, V.K. Kalantarov*, Appl. Math. Lett. **20**, 455 (2007).
2. *V.P. Skripoff, V.P. Koverda*, Spontaneous crystallization of supercooled liquid, Nauka, Moscow (1984) [In Russian].
3. *A.N. Sharkovsky, Yu.L. Maistrenko, E.Yu. Romanenko*, Difference Equations and Their Applications, Ser. Mathematics and Its Applications, Kluwer Academic, Dordrecht (1993).
4. *I.B. Krasnyuk*, Int. J. Comput. Mater. Sci. Eng. **2**, 1350006 (2013).
5. *I.B. Krasnyuk, R.M. Taranets, M. Chugunova*, Physica **A415**, 19 (2014).
6. *C.G. Gal, M. Grasselli*, Discrete Contin Dyn Syst **22**, 1009 (2008).
7. *S. Puri, K. Binder*, J. Stat. Phys. **77**, 145 (1994).
8. *H.P. Fischer, Ph. Maass, W. Dieterich*, Phys. Rev. Lett. **79**, 893 (1998).
9. *H.P. Fischer, Ph. Maass, W. Dieterich*, Europhys. Lett. **62**, 49 (1998).
10. *R. Kenzler, F. Eurich, P. Maass, B. Rinn, J. Schropp, E. Bohl, W. Dieterich*, Comput. Phys. Commun. **133**, 139 (2001).
11. *S. Puri, K. Binder*, Phys. Rev. **E49**, 5359 (1994).
12. *K. Binder, S. Puri, H.L. Frisch*, Faraday Discuss. **112**, 103 (1999).

13. I.B. Krasnyuk, R.M. Taranets, M. Chugunova, J. Adv. Res. Appl. Math. 7, 1 (2015).
14. I.B. Krasnyuk, Int. J. Comput. Mater. Sci. Eng. 4, 1550023 (2015).
15. H. Gleiter, Acta Mater. 48, 1 (2000).

*И.Б. Краснюк, Т.Н. Мельник, В.М. Юрченко*

## ПОВЕРХНОСТНО-ОРИЕНТИРОВАННЫЕ ДВУМЕРНЫЕ ВОЛНОВЫЕ СТРУКТУРЫ В ОГРАНИЧЕННЫХ БИНАРНЫХ СМЕСЯХ

Рассмотрен процесс формирования двумерных структур в бинарных смесях (например, в полимерных смесях или бинарных сплавах), который описывается уравнением Кана–Хиллиарда с динамическими граничными условиями с обратной связью. Исследованы асимптотические периодические импульсные структуры релаксационного, предтурбулентного и турбулентного типов с конечным, исчисляемым или неисчисляемым числом разрывов на периоде. Установлено, что асимптотические структуры являются элементами аттрактора в начально-краевой задаче. Рассмотрено приложение модели к случаю бинарного полимера квадратной формы. Выполнено компьютерное моделирование, описывающее формирование кристаллитов в расплаве.

**Ключевые слова:** уравнение Кана–Хиллиарда, нелинейные динамические граничные условия, ограниченные распределения релаксации, предтурбулентный и турбулентный тип

**Рис. 1.** Предельные распределения релаксационного типа в 2D-случае

**Рис. 2.** Предельные распределения предтурбулентного типа со счетными точками разрывов на периоде

PACS: 61.66.Dk, 62.20.Ge, 64.10.+h

Ю.Д. Заворотнев<sup>1</sup>, Л.С. Метлов<sup>1,2</sup>,

Е.Ю. Томашевская<sup>3</sup>

## ОБОГАЩЕНИЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА ДВУХФАЗНОГО СПЛАВА Cu + A(Ag, Sn) ПРИ КРУЧЕНИИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

<sup>2</sup>Донецкий национальный университет

<sup>3</sup>Донецкий национальный университет экономики и торговли  
им. М. Туган-Барановского

Статья поступила в редакцию 10 июня 2021 года

*Исследовано влияние температуры отжига твердого раствора двухфазного сплава Cu + A(Ag, Sn) при кручении под высоким давлением на изменение решеточного параметра и процентного содержания Ag (Sn). Показано, что существует такая температура, при которой эти величины не изменяются при наложении интенсивной пластической деформации кручения (ИПДКР). Задача решалась при использовании феноменологической теории Ландау.*

**Ключевые слова:** решеточный параметр, процентное содержание, кручение, высокое давление, инварианты Лифшица

### Введение

Для описания процессов, протекающих в ходе обработки металлов методами мегапластической деформации, ранее был предложен теоретический подход неравновесной эволюционной термодинамики (НЭТ) [3–5]. Неотъемлемым свойством последнего является существование стационарного состояния, на которое выходит любая система, подвергнутая мегапластической деформации. Выход на стационарное состояние осуществляется по всем характеристикам системы, в частности по плотности структурных дефектов таких, как дислокации и границы зерен. На стационарное значение должна выходить и плотность растворенного компонента, который можно ассоциировать с точечными структурными дефектами замещения.

Важное условие применения НЭТ – наличие пластического течения, которое и является причиной генерации и аннигиляции структурных дефектов. Завершение пластического течения (т.е. переход в упругую область или даже отсутствие внешнего напряжения) прекращает полномочия НЭТ, и в силу вступает обычная классическая термодинамика. Предельный переход между ними отсутствует по самой сути вопроса.

Поэтому в работах Б.Б. Страумала и соавторов [1,2] часть фазовых диаграмм, связанных с отжигом, теоретически следует строить в рамках классической теории диффузионных фазовых переходов, а для построения диаграмм, связанных с ИПДКР, необходимо применять НЭТ. В настоящей статье расчеты плотности растворенных компонентов проведены в рамках классической теории фазовых переходов. Полученные величины могут служить начальными значениями для расчетов плотности компонента в рамках НЭТ.

Изучение эффектов, возникающих при наложении ИПДКР за пределами области упругости, представляет большой интерес, поскольку можно ожидать появления эффектов, которые невозможны в упругой области. Поведение вещества в области пластичности предсказать теоретически практически невозможно. Поэтому приходится опираться на экспериментальные данные.

В работах [1,2] приведены фазовые диаграммы двухкомпонентных сплавов на основе меди с растворенными в ней атомами серебра, олова, кобальта и т.д. в зависимости от температуры отжига и дополнительно после обработки кручением под давлением. В частности, в [1] изучено поведение бинарных сплавов замещения Cu–Ag и Cu–Sn. Наложение ИПДКР осуществлялось таким образом, чтобы не допускалось разрушение исследуемого материала. Это позволило в значительной степени выйти за пределы области упругости. Было обнаружено, что изменения решеточного параметра и процентное содержание Ag (Sn) при наложении ИПДКР зависят от температуры отжига  $T_{\text{ann}}$ . При низких температурах наблюдалось существенное увеличение значения параметра решетки и имела место тенденция к его уменьшению с ростом  $T_{\text{ann}}$ . Однако, если температура  $T_{\text{ann}}$  была выше некоторой критической, величина параметра уменьшалась. Аналогичным образом при наложении ИПДКР изменялось и процентное содержание Ag (Sn) в сплаве.

Главным результатом работ [1,2] является тот факт, что при любой температуре отжига при последующей обработке кручением под давлением сплав всегда выходит на одно и то же состояние с определенным содержанием растворенного компонента. Концентрация этого компонента не изменяется только при определенной температуре отжига, которую авторы называли эффективной температурой ИПДКР  $T_{\text{eff}}$ . Этот вывод требует дополнительного обоснования, поскольку точность эксперимента, на наш взгляд, не позволяет сделать такое однозначное заключение. В настоящей работе предпринята попытка качественного теоретического обоснования указанных эффектов, поскольку в статьях [1,2] такой анализ не проводился.

Изучаемые сплавы можно описать формулой  $\text{Cu}_{1-x}\text{A}_x$ , где  $x$  – концентрация атомов примеси, A – Ag или Sn. Элементы Cu и Ag принадлежат одной группе и одному блоку периодической таблицы Менделеева. Следовательно, они находятся на одном и том же энергетическом подуровне, имеют по одному электрону на их валентных оболочках и располагают сходными химическими особенностями. Две компоненты сплава хаотически размещены по узлам периодической решетки, и ближний порядок отсутствует. Поскольку

радиусы этих элементов различны, с ростом концентрации Ag будут нарастать число и величина искажений решетки.

Элементы Cu и Sn находятся в разных группах и периодах таблицы Менделеева и имеют разное количество валентных электронов. Это обстоятельство объясняет наличие множества фаз на фазовой диаграмме Cu–Sn [3], например  $\alpha$ ,  $\alpha + \epsilon$ ,  $\alpha + \delta$  и т.д., где  $\alpha$  – твердый раствор олова в меди,  $\epsilon$  – твердый раствор на базе электронного соединения  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ,  $\delta$  – твердый раствор на базе электронного соединения  $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ . Фаза  $\alpha + \epsilon$  имеет гексагональную решетку, а фаза  $\alpha + \delta$  – сложную кубическую. В точке (11%, 320°C) находится тройная точка (точка бифуркации). Необходимо отметить, что линия границы между фазами  $\alpha$  и  $\alpha + \epsilon$  выпуклая, а между  $\alpha$  и  $\alpha + \delta$  – вогнутая, что свидетельствует о существенном различии характера взаимодействий в сплаве. В точке бифуркации имеет место перегиб. В районе этой точки происходит фазовый переход 1-го рода, т.е. изменяются симметрия, параметры решетки и константы различного рода взаимодействий. На фазовой диаграмме такие изменения практически незаметны. Однако наложение внешней ИПДКР позволило увидеть этот переход. На рис. 15 работы [1] видно, что на диаграмме температура–решеточный параметр при наложении ИПДКР имеет место S-образный участок, расположенный в районе точки бифуркации. Целью настоящей работы является математическое описание эффектов, появляющихся при наложении ИПДКР в системах Cu–Ag и Cu–Sn.

### Теоретическая модель и обсуждение результатов

При теоретическом рассмотрении эффекта использовали модель виртуального кристалла [4]. В этом случае потенциал сплава является «взвешенным» средним потенциалом компонент сплава, причем при таком приближении он периодический. Следовательно, можно ввести обобщенный векторный параметр порядка (ПП), который при определенных воздействиях характеризует изменение линейных размеров и формы элементарной ячейки виртуальной решетки. Обычно в качестве ПП берут линейную комбинацию сдвигов атомов элементарной ячейки. В неравновесном термодинамическом потенциале учитывали взаимодействие ПП с искажениями решетки и неоднородность ПП:

$$\Phi = \frac{-\alpha_1}{2}q^2 + \frac{\alpha_2}{4}q^4 + \frac{\alpha_3}{6}q^6 + \beta_1\varphi + \frac{\beta_2}{2}\varphi^2 + \frac{\beta_3}{3}\varphi^3 + \delta q^2\varphi + \gamma_1 M^s \left( q_x \frac{\partial q_y}{\partial z} - q_y \frac{\partial q_x}{\partial z} \right) + \gamma_2 M^r \left[ \left( \frac{\partial q_x}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial q_y}{\partial z} \right)^2 \right], \quad (1)$$

где  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ),  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\delta$  – феноменологические параметры;  $\varphi$  – плотность дефектов;  $M$  – момент сил при кручении, ось которого направлена по оси  $OZ$ ;  $q_x$ ,  $q_y$ ,  $q_z$  – компоненты векторного ПП; слагаемые с производными описывают неоднородности структуры;  $r - s = 4$  [5]. Необходимо отметить,

что в отсутствие внешнего воздействия в кристалле могут отсутствовать инварианты Лифшица. Но они появляются только при наложении ИПДКР, которая понижает симметрию системы, и описывают формирование длинно-периодической пространственной сверхструктуры.

В области мегапластических деформаций система всегда выходит на стационарное значение, для которого все характеристики, в том числе величина внешнего механического момента, постоянны и не зависят от числа оборотов. Отжиг является операцией термической обработки, цель которой – получение равновесной структуры. Его применение в работе [1] приводит к изменению начальной плотности дефектов в растворе.

Система уравнений Эйлера для потенциала (1) имеет вид

$$\begin{cases} 2\gamma_2 M^s \frac{\partial^2 q_x}{\partial z^2} - 2\gamma_1 \frac{\partial q_y}{\partial z} + \alpha_1 q_x - \alpha_2 q_x^2 - \alpha_3 q_x^4 - 2\delta q_x \varphi = 0, \\ 2\gamma_2 M^s \frac{\partial^2 q_y}{\partial z^2} + 2\gamma_1 \frac{\partial q_x}{\partial z} + \alpha_1 q_y - \alpha_2 q_y^2 - \alpha_3 q_y^4 - 2\delta q_y \varphi = 0. \end{cases} \quad (2)$$

Здесь отсутствует уравнение Эйлера для плотности дефектов, т.е. полагаем, что плотность дефектов не изменяется в процессе ИПДКР и совпадает с ее начальным значением, достигнутым при отжиге. Фактически это означает, что плотность дефектов влияет на формирование ПП, но не испытывает его обратного влияния на свое значение. Такое предположение, хотя и не является по сути верным, однако позволяет существенно упростить решение задачи.

Решение системы (2) будем искать в виде спиральной структуры:

$$\begin{aligned} q_x &= q \cos kz, \\ q_y &= q \sin kz. \end{aligned} \quad (3)$$

В приближении постоянства модуля ПП получаем

$$-2\gamma_2 M^s k^2 - 2\gamma_1 M^r k + \alpha_1 - \alpha_2 q^2 - \alpha_3 q^4 - 2\delta \varphi = 0. \quad (4)$$

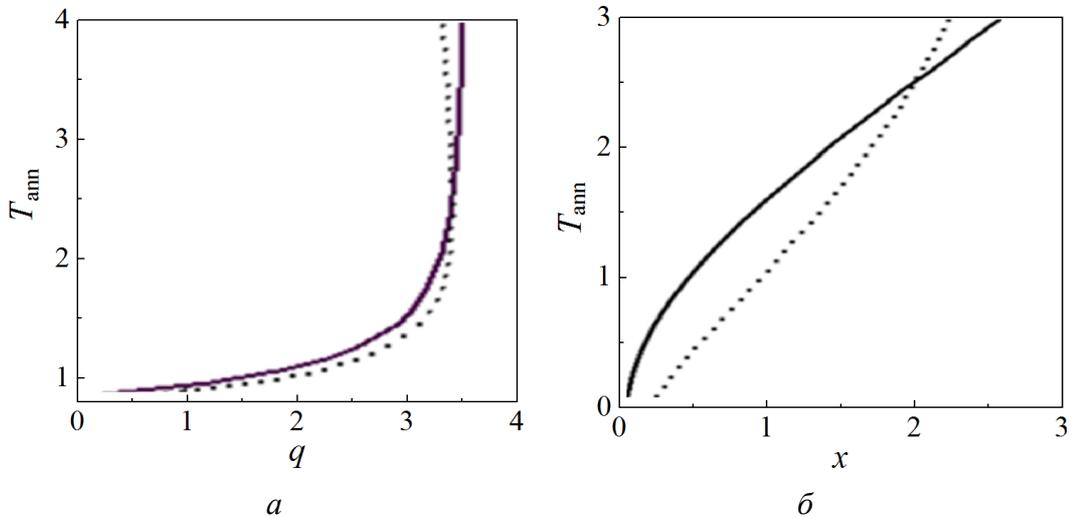
Поскольку процесс рассматривается как равновесный, из (4) следует

$$k = -\frac{\gamma_1}{2\gamma_2} M^{r-s}. \quad (5)$$

Уравнение (4) является биквадратным относительно модуля ПП. Подставляя (5) в (4), получаем квадратное уравнение относительно модуля ПП и физическое решение в виде

$$q^2 = \frac{-\alpha_2 + \sqrt{\alpha_2^2 + 4\alpha_3 \left( \alpha_1 - 2\delta_1 \varphi + \frac{\gamma_1^2 M^{2r-s}}{2\gamma_2} \right)}}{2\alpha_3}. \quad (6)$$

При повышении температуры отжига дефектность сплава  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x$  уменьшается. Поэтому положим  $\varphi = \mu/T_{\text{ann}}$ , где  $\mu$  – некоторый параметр. Для качественного объяснения эффекта зависимости  $q(T_{\text{ann}})$  [1] степень знаменателя формулы для  $\varphi$  несущественна.



**Рис. 1.** Зависимости  $q(T_{\text{ann}})$  (а) и  $x(T_{\text{ann}})$  (б) для сплава  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x$  при  $M = 0$  (—) и  $M \neq 0$  (⋯). Все величины в относительных единицах

При  $M = 0$  график зависимости  $q(T_{\text{ann}})$  представлен на рис. 1,а сплошной линией и качественно совпадает с приведенными экспериментальными данными в [1]. При наложении ИПДКР кривая  $q(T_{\text{ann}})$  смещается, причем знак отклонения зависит от знака коэффициента  $\gamma_2$ . Из экспериментальных данных следует, что имеет место некоторая критическая температурная точка  $T_{\text{cr}}$ , в которой графики при  $M = 0$  и  $M \neq 0$  пересекаются. Это возможно только в случае, когда коэффициент  $\gamma_2$  зависит от температуры отжига и в данной точке обращается в бесконечность, а также меняет знак при переходе через критическую точку. Следовательно, график функции  $\gamma_2(T_{\text{ann}})$  должен иметь точку разрыва второго рода, т.е.

$$\gamma_2(T_{\text{ann}}) = \frac{\gamma_3}{T_{\text{cr}} - T_{\text{ann}}}, \quad (7)$$

где  $\gamma_3$  – феноменологический параметр.

График зависимости  $q(T_{\text{ann}})$  при  $M \neq 0$  показан на рис. 1,а пунктирной линией. Видно, что имеет место качественное согласие экспериментальных и теоретических результатов. От знака  $\gamma_2$  зависит и знак вектора распространения  $k$  (5). Отсюда следует, что при прохождении критической температурной точки вектор распространения меняет знак и пространственное вращение спирали становится обратным.

Основываясь на полученных выше результатах, рассмотрим поведение процентного содержания серебра при наложении ИПДКР как функции от

температуры отжига. Согласно фазовой диаграмме, приведенной в [1], при минимальной температуре отжига процентное содержание Ag равно нулю. Следовательно, в этом случае значение ПП будет соответствовать решетке Cu. При увеличении  $T_{\text{ann}}$  появляется примесь Ag и величина обобщенного ПП изменяется. Поскольку сумма относительных содержаний Cu и Ag равна единице, зная выражение для значения обобщенного ПП как функции от параметров порядка меди и серебра, можно найти зависимость процентного содержания Ag от температуры отжига. Наилучшим приближением оказалась зависимость вида

$$\frac{1}{q} = \frac{1-x}{q_1} + \frac{x}{q_2}, \quad (8)$$

где  $q_1, q_2$  – ПП решеток Cu и Ag соответственно.

На рис. 1,б сплошной линией показан результат численного расчета  $x(T_{\text{ann}})$  в отсутствие кручения. Эта линия вогнутая и качественно совпадает с соответствующей линией на фазовой диаграмме [1]. Пунктирной линией представлен результат численного расчета зависимости  $x(T_{\text{ann}})$  при наложении ИПДКР. Видно, что она не является вертикальной прямой линией, как указано в работе [1]. Такое расхождение может быть связано либо с неверным приближением, примененным в настоящей работе, либо с недостаточной точностью экспериментальных данных.

Аналогичным образом рассмотрено поведение параметра решетки и концентрации примеси в сплаве  $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ , который имеет в точке (11%, 320°C) точку бифуркации. Необходимо отметить, что линия границы между фазами  $\alpha$  и  $\alpha + \varepsilon$  – выпуклая, а между  $\alpha$  и  $\alpha + \delta$  – вогнутая, что свидетельствует о существенном различии характера взаимодействий в сплаве. В районе точки бифуркации происходит фазовый переход 1-го рода, т.е. изменяются симметрия, параметры решетки и константы различного рода взаимодействий. Следовательно, при прохождении этой точки необходимо варьировать численные значения параметров термодинамического потенциала  $\alpha_1, \alpha_2, \delta$ .

Далее необходимо оценить, какие параметры изменяются при переходе от одной фазы к другой, а также внутри каждой фазы. Изменение параметров  $\alpha_1, \alpha_2, \delta$  обусловлено соответственно другим значением температуры фазового перехода, разными значениями решеточного параметра обеих фаз, различиями взаимодействия между ПП и дефектами. Кроме этого, необходимо учесть разную зависимость плотности дефектов от температуры. Оказалось, что для достижения наилучшего качественного согласия теоретических и экспериментальных данных достаточно учесть количественное изменение коэффициентов  $\alpha_1, \alpha_2$ , изменение величины и знака  $\delta$ , а также температурную зависимость плотности дефектов в виде  $\varphi = \mu T_{\text{ann}}^n$  ( $\mu$  – феноменологический коэффициент). Показатель степени  $n$  зависит от разности между температурами отжига и фазового перехода.

Удовлетворительные результаты были получены при зависимости, изображенной на рис. 2. Приведенный график свидетельствует, что до температуры фазового перехода постоянная взаимодействия ПП с дефектами растет, а затем уменьшается. В результате рассмотрения, выполненного аналогично предыдущему случаю, оказалось, что зависимости  $q(T_{\text{ann}})$  и  $x(T_{\text{ann}})$  для сплава  $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$  имеют вид, представленный на рис. 3.

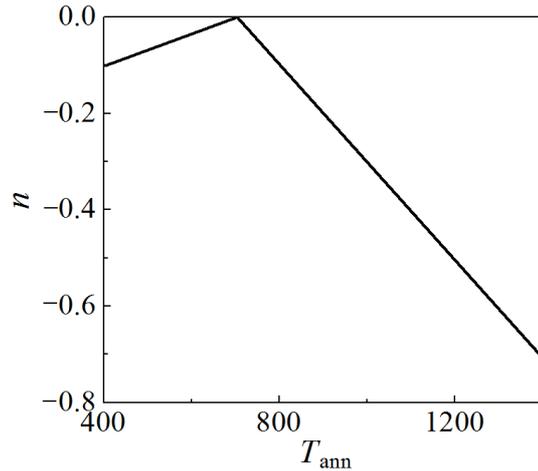


Рис. 2. Зависимость показателя степени  $n$  от  $T_{\text{ann}}$

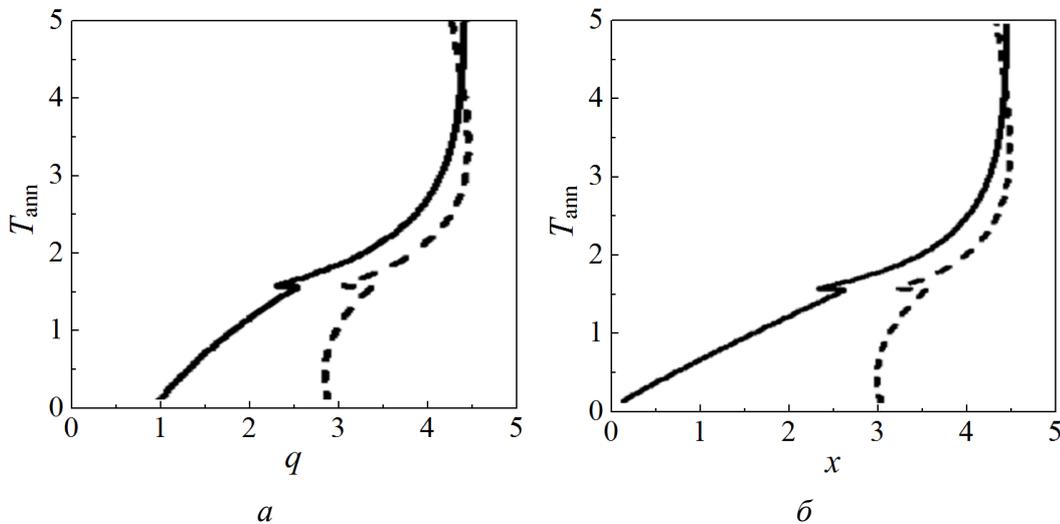


Рис. 3. Зависимости  $q(T_{\text{ann}})$  (а) и  $x(T_{\text{ann}})$  (б) для сплава  $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$  до (—) и после (---) кручения

Необходимо отметить, что все приведенные выше результаты основаны на потенциале, содержащем инварианты Лифшица. Представляет интерес рассмотреть поведение ПП в кристаллах, в которых эти инварианты отсутствуют. В этом случае плотность потенциала для двухкомпонентного параметра порядка имеет вид

$$\Phi = \frac{-\alpha_1}{2}q^2 + \frac{\alpha_2}{4}q^4 + \frac{\alpha_3}{6}q^6 + \beta_1\varphi + \frac{\beta_2}{2}\varphi^2 + \frac{\beta_3}{3}\varphi^3 + \delta q^2\varphi + \gamma_1 M^s \left[ \left( \frac{\partial q_x}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial q_y}{\partial z} \right)^2 \right] + \gamma_2 M^r \left[ \left( \frac{\partial^2 q_x}{\partial z^2} \right)^2 + \left( \frac{\partial^2 q_y}{\partial z^2} \right)^2 \right] + \gamma_3 M^l \left[ \left( \frac{\partial q_x}{\partial z} \right) \left( \frac{\partial q_y}{\partial z} \right) \right]^2. \quad (9)$$

Последнее слагаемое описывает взаимодействие между искажениями ПП по различным осям. Экстремум функционала вида (9) находим с помощью системы уравнений Эйлера–Пуассона. В результате получаем

$$\left\{ \begin{aligned} & 2\gamma_2 M^s \frac{\partial^4 q_x}{\partial z^4} - \left[ 2\gamma_1 M^r \frac{\partial^2 q_x}{\partial z^2} + 2\gamma_3 M^l \frac{\partial^2 q_x}{\partial z^2} \left( \frac{\partial q_y}{\partial z} \right)^2 + 4\gamma_3 M^l \frac{\partial q_x}{\partial z} \frac{\partial q_y}{\partial z} \frac{\partial^2 q_y}{\partial z^2} \right] + \\ & + \alpha_1 q_x - \alpha_2 q_x q^2 - \alpha_3 q_x q^4 - 2\delta q_x \varphi = 0, \\ & 2\gamma_2 M^s \frac{\partial^4 q_y}{\partial z^4} - \left[ 2\gamma_1 M^r \frac{\partial^2 q_y}{\partial z^2} + 2\gamma_3 M^l \frac{\partial^2 q_y}{\partial z^2} \left( \frac{\partial q_x}{\partial z} \right)^2 + 4\gamma_3 M^l \frac{\partial q_y}{\partial z} \frac{\partial q_x}{\partial z} \frac{\partial^2 q_x}{\partial z^2} \right] + \\ & + \alpha_1 q_y - \alpha_2 q_y q^2 - \alpha_3 q_y q^4 - 2\delta q_y \varphi = 0. \end{aligned} \right. \quad (10)$$

Рассмотрим поведение системы при  $\gamma_3 = 0$ . Подставляя решение в виде (3) в систему (10), находим

$$2\gamma_2 M^s k^4 + 2\gamma_1 M^r k^2 - \alpha_1 + \alpha_2 q^2 + \alpha_3 q^4 + 2\delta \varphi q = 0. \quad (11)$$

Отсюда

$$k^2 = -\frac{\gamma_1 M^{r-s}}{2\gamma_2}. \quad (12)$$

После подстановки (12) в (11) получаем уравнение, аналогичное (4). Следовательно, большинство выводов, сделанных с помощью потенциала с инвариантами Лифшица, справедливы и в этом случае. Однако тогда невозможно пересечение кривых  $q(T_{\text{ann}})$  до и после наложения ИПДКР, поскольку согласно (12) изменение знака  $\gamma_2$  невозможно ввиду неотрицательности квадрата вектора распространения.

При учете коэффициента  $\gamma_3$  в (9) с использованием вышеизложенного метода для определения модуля вектора распространения получаем трансцендентное уравнение, в которое в явном виде входит модуль ПП. Отсюда следует, что слагаемые при  $\gamma_3$  описывают появление в процессе кручения гармоник, кратных  $k$ . В случае кристаллов с инвариантами Лифшица наличие слагаемых с произведением различных производных приводит к аналогичному выводу.

Будем искать решение в виде

$$\left\{ \begin{aligned} q_x &= \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos nkz, \\ q_y &= \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin nkz, \end{aligned} \right. \quad (13)$$

где  $A_n$  – амплитуда  $n$ -й гармоники. После подстановки (13) в (1) и интегрирования получаем выражение для энергии. При учете только четырех гармоник находим

$$\int \Phi dV = \left( \frac{\alpha_1}{2} + 2\delta\phi \right) (A_1^2 + A_2^2 + A_3^2 + A_4^2) + \frac{\alpha_2}{3} (A_1^4 + A_2^4 + A_3^4 + A_4^4 + 4A_1^2 A_2^2 + 4A_1^2 A_3^2 + 4A_1^2 A_4^2 + 4A_2^2 A_3^2 + 4A_2^2 A_4^2 + 4A_3^2 A_4^2 + 2A_1 A_2^2 A_3 + 2A_2 A_3^2 A_4 + 4A_1 A_2 A_3 A_4) + \frac{\alpha_3}{6} \left\{ (A_1^2 + A_2^2 + A_3^2 + A_4^2)^3 + 6(A_1^2 + A_2^2 + A_3^2 + A_4^2)(A_1^2 A_2^2 + A_1^2 A_3^2 + A_1^2 A_4^2 + A_2^2 A_3^2 + A_2^2 A_4^2 + A_3^2 A_4^2 + A_1 A_2^2 A_3 + 2A_1 A_2 A_3 A_4) + 2(A_1^3 A_2^2 A_3 + A_1 A_2^2 A_3^3 + A_1^2 A_2^3 A_4 + A_1 A_3^3 A_4^2) \right\} + \gamma_1 M^r k (A_1^2 + 2A_2^2 + 3A_3^2 + 4A_4^2) + \gamma_2 M^s k^2 (A_1^2 + 4A_2^2 + 9A_3^2 + 16A_4^2). \quad (14)$$

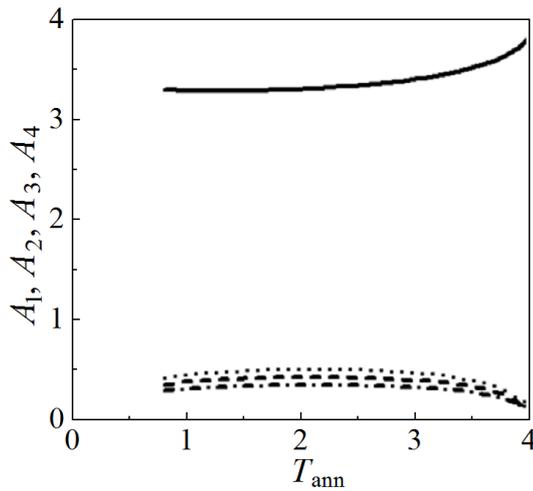


Рис. 4. Зависимости амплитуд гармоник от температуры отжига. Сплошная, пунктирная, штриховая и штрих-пунктирная линии соответствуют 1-, 2-, 3- и 4-й гармоникам

Амплитуда  $A_1 = q(T_{\text{ann}})$  была вычислена выше. Дифференцируя (14) по  $A_2, A_3, A_4$ , получаем систему уравнений для определения величин амплитуд гармоник. Ввиду громоздкости эту систему здесь не приводим. Ее численное решение представлено на рис. 4. Видно, что величина амплитуд гармоник на порядок меньше величины первой амплитуды и с повышением температуры отжига вклад высших гармоник уменьшается.

### Выводы

1. При кручении высшими гармониками можно пренебречь.
2. Вследствие наложения ИПДКР в системах Cu–Ag и Cu–Sn обязательно возникают инварианты Лифшица.
3. В критической точке изменяется знак коэффициента при инвариантах Лифшица, а следовательно, и направление вектора распространения.
4. Изменение решеточного параметра и процентного содержания серебра или олова обусловлено влиянием изменения плотности примесей в результате отжига.

1. B.B. Straumal, A.R. Kilmametov, B. Baretzky, O.A. Kogtenkova, P.B. Straumal, L. Litynska-Dobrzynska, R. Chulist, A. Korneva, P. Zieba, Acta Mater. **195**, 184 (2020).
2. B.B. Straumal, A.R. Kilmametov, I. Ivanisenko, L. Kurmanaeva, B. Baretzky, Y.O. Kucheev, P. Zieba, A. Korneva, D.A. Molodov, Mater. Lett. **118**, 119 (2014).
3. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди, С.В. Шухардин (ред.), Наука, Москва (1979).
4. Г. Эренрейх, Л. Шварц, Электронная структура сплавов, Мир, Москва (1979).
5. Yu.D. Zavorotnev, E.H. Pashinskaya, V.N. Varyukhin, O.Yu. Popova, JMMM **349**, 244 (2014).

Yu.D. Zavorotnev, L.S. Metlov,  
E.Yu. Tomashevskaya

### ENRICHMENT OF A SOLID SOLUTION OF THE TWO-PHASE Cu + A(Ag, Sn) ALLOY IN THE COURSE OF TWISTING UNDER HIGH PRESSURE

The effect of the annealing temperature of a solid solution of the two-phase alloy Cu + A(Ag, Sn) during twisting under high pressure on the change in the lattice parameter and the percentage of Ag (Sn) is investigated. It is shown that there is a temperature at which these values do not change when the severe plastic torsional deformation (SPTD) is applied. The problem was solved with using Landau phenomenological theory.

**Keywords:** lattice parameter, percentage, twisting, high pressure, Lifshits invariants

**Fig. 1.** Dependences  $q(T_{\text{ann}})$  ( $a$ ) and  $x(T_{\text{ann}})$  ( $\delta$ ) for the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x$  alloy at  $M = 0$  (—) and  $M \neq 0$  (....). All variables are in arbitrary units

**Fig. 2.** Dependence of power index  $n$  on  $T_{\text{ann}}$

**Fig. 3.** Dependences  $q(T_{\text{ann}})$  ( $a$ ) and  $x(T_{\text{ann}})$  ( $\delta$ ) for the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloy before (—) and after (....) twisting

**Fig. 4.** Annealing temperature dependences of the amplitudes of harmonics. Solid, dotted, dashed and dash-dotted lines are related to the 1st, 2nd, 3rd and 4th harmonics, respectively

PACS: 71.36.+c

Е.А. Гребнева

МЕТОД РАСЧЕТА ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ВЕРОЯТНОСТЕЙ  
ОБРАЗОВАНИЯ ЦИС-СИН ЦИКЛОБУТАНОВЫХ ПИРИМИДИНОВЫХ  
ДИМЕРОВ И РЕДКИХ ТАУТОМЕРНЫХ ФОРМ ОСНОВАНИЙ ДНК  
НА ЛЮБЫХ САЙТАХ ДВУНИТЕВОЙ ДНК

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 12 апреля 2021 года

*В рамках полимеразно-таутомерной модели ультрафиолетового (УФ) мутагенеза предложен механизм образования его горячих и холодных пятен. Рассчитаны энергии, способные передаваться на все цис-син циклобутановые пиримидиновые димеры (ЦПД), которые могут образовываться на запаздывающей нити части участка ДНК *surF*. Показано, что горячими пятнами УФ-мутагенеза являются те цис-син ЦПД, на которые передается большие энергии, чем на другие такие же димеры. Предложен метод расчета относительных вероятностей образования цис-син ЦПД и редких таутомерных форм оснований ДНК, входящих в состав этих димеров.*

**Ключевые слова:** ультрафиолетовый мутагенез, редкие таутомерные формы оснований ДНК, горячие и холодные пятна ультрафиолетового мутагенеза, передача энергии возбуждения по ДНК, синглетные/триплетные уровни энергии оснований ДНК

**Принятые сокращения:**

ЦПД – циклобутановый пиримидиновый димер;

ЦЦД – циклобутановый цитозиновый димер;

ЦТД – циклобутановый тиминовый димер;

ЦТЦД – циклобутановый тимин-цитозиновый димер.

**Введение**

Мутации, вызванные УФ-светом, распределены по молекуле ДНК неравномерно. Большая их часть сосредоточена в так называемых горячих пятнах УФ-мутагенеза [1,2]. На некоторых участках (холодных пятнах) их никогда не бывает. Цитозиновые димеры чаще приводят к мутациям, чем тиминовые. А горячие пятна УФ-мутагенеза, как правило, совпадают с *цис-син* циклобутановыми димерами цитозин–тимин или тимин–цитозин [1,2]. Показано, что замена тимина на цитозин в горячей точке цитозин-тиминового димера приводит к ее превращению в холодную точку [1]. Более того, единственная замена основания, не совпадающего с горячей точкой, может превратить ее в холодную, и наоборот [1,3,4]. В рамках полимеразно-таутомерных моделей УФ-мутагенеза [5–43] мной была предложена модель образования го-

рячих и холодных пятен [21]. Полимеразно-таутомерные модели развивают идею Уотсона и Крика [44] о том, что в основе механизма образования мутаций лежит способность оснований ДНК находиться в различных таутомерных формах одной и той же молекулы. Эти формы отличаются только тем, что к ним добавлены или от них удалены один или несколько атомов водорода.

Общепринятая полимеразная [45–51] и другие [52–71] модели мутагенеза не могут объяснить большинство его явлений [17]. Поэтому мной были предложены и разработаны: полимеразно-таутомерные модели УФ-мутагенеза [5–43], *A-rule* [42], радиационно-индуцированных байстендер эффектов [12,15,20,22,29,32,41], радиационно-индуцированной нестабильности генома [28,33,34,40,41], риска рака [41,43], а также горячих и холодных пятен УФ-мутагенеза [21]. Результаты, полученные по мишенному УФ-мутагенезу, были просуммированы в работе [31]. Предложен механизм образования редких таутомерных форм оснований ДНК [5–7,31]. Показано, что при образовании *цис-син* ЦПД может изменяться таутомерное состояние входящих в них оснований. Возможно образование пяти новых редких таутомерных состояний тимина и аденина [14,16,31] и семи состояний гуанина и цитозина [10,18,30]. Они устойчивы, когда входят в состав циклобутановых димеров или находятся в небольших окрестностях от них, а также во время синтеза ДНК [17,31].

Разработаны механизмы образования мишенных мутаций замены оснований [13,17,31], мишенных инсерций [23,24,31], мишенных делеций [25,27,31] и мишенных сложных инсерций [26,31] при склонном к ошибкам и SOS-синтезе ДНК, содержащей *цис-син* ЦТД. Разработаны механизмы образования мишенных мутаций замены оснований [11,19,30] и мишенных инсерций [23] при склонном к ошибкам и SOS-синтезе ДНК, содержащей *цис-син* ЦТД. *Цис-син* ЦТД  $ТТ_1^*$ ,  $ТТ_4^*$  и  $ТТ_5^*$ , включающие молекулы тимина в редких таутомерных формах, могут вызывать только мишенные мутации замены оснований [13,17,31]. *Цис-син* ЦТД  $ТТ_2^*$  способны приводить к мишенным мутациям сдвига рамки чтения, инсерциям [24,31] и делециям [25,27,31]. Участок ДНК, содержащий различные *цис-син* ЦТД, может вызывать мишенные сложные мутации [26,31].

В рамках полимеразно-таутомерной модели радиационно-индуцированных байстендер эффектов разработаны механизмы образования немишенных мутаций замены оснований [12,15,20,22,29] и немишенных инсерций [32]. Их источником являются основания ДНК в определенных редких таутомерных формах, находящиеся в небольших окрестностях от циклобутановых димеров [15,22]. Подробное обоснование данной модели приведено в работе [29].

В рамках полимеразно-таутомерной модели радиационно-индуцированной нестабильности генома разработан механизм образования задерживающихся мутаций замены оснований [28,33]. Кроме того, предложен механизм образования горячих и холодных пятен УФ-мутагенеза [9,21]. Как показали эксперименты, в активных центрах ДНК-полимераз содержатся неканоничес-

кие пары оснований, одно из которых в каждой паре находится в редкой таутомерной форме [72,73]. Эти результаты являются прямым экспериментальным подтверждением идеи, предложенной Уотсоном и Криком [44], и полимеразно-таутомерных моделей [5–43].

Для изучения свойств возбужденных водородных связей в молекуле ДНК Толпыго и Гребнева разработали полуэмпирическую потенциальную функцию для протонов водородных связей, справедливую для длин водородных связей, отличных от равновесных длин [74–81]. Были найдены параметры потенциальной функции для димера воды [75] и спаренных оснований гуанин–цитозин [82,83]. Получены потенциальные кривые для широкого спектра длин водородных связей в димере воды [77] и для нескольких длин водородных связей в паре гуанин–цитозин [82,83]. Найдены волновые функции и уровни энергии [74–83]. Исследовано влияние диэлектрической среды на свойства водородных связей [81]. Изучен характер колебаний центров масс оснований и боковых групп молекул в паре гуанин–цитозин при изолированных основаниях, в основаниях, связанных водородными связями, находящимися в основном и возбужденном состояниях [83,84], и пары оснований, входящей в цепочку ДНК [85,86]. Построена теория безызлучательных переходов протонов водородных связей в основаниях ДНК [87–91] и найдено время жизни возбужденных водородных связей по отношению к такому переходу [89–91]. Эти результаты были обобщены в монографии [39].

Мною была высказана идея, что вероятность образования мутаций на различных участках ДНК может зависеть от процессов распространения энергии возбуждения по молекуле ДНК [8,21]. Толпыго и Гребнева предсказали новую квазичастицу (протонный экситон), распространяющуюся по однородным участкам ДНК, и изучили ее свойства [92–96].

Все эти результаты [39] послужили основой для разработки механизма изменения таутомерных состояний оснований ДНК при облучении молекулы ДНК УФ-светом [5–7,31], а также для построения полимеразно-таутомерных моделей УФ-мутагенеза [5–43].

### **1. Особенности процессов, происходящих в молекуле ДНК при образовании горячих и холодных пятен УФ-мутагенеза**

После облучения молекулы ДНК УФ-светом в ней образуются ЦПД и (6–4)-аддукты. В процессах, склонных к ошибкам и SOS-репликации или репарации, они могут приводить к мутациям. Как показывает эксперимент, на сайтах цитозин–тимин фотопродукты образуются довольно часто [1,2,97–100]. Интересно, что на одном сайте горячее пятно появилось во всех экспериментах (положение 156), в то время как на другом сайте (положение 155) наблюдалась зависимость от условий эксперимента. Горячие пятна на указанных сайтах появлялись при облучении УФ-светом клеток мышей [101–103] и в экспериментах с клетками человека [104–107]. Эти пятна также образуются

вались при репликации плазмид, облученных УФ-светом и помещенных в клеточный экстракт [108,109]. Анализ частоты появления ЦПД и (6–4)-фотопродуктов в этих положениях показывает, что они часто наблюдаются на этих сайтах, но не чаще чем при образовании холодных пятен УФ-мутагенеза [110].

Показано, что замена тимина на цитозин в горячей точке УФ-мутагенеза приводит к ее превращению в холодную [1]. Более того, единственная замена основания, не совпадающего с горячей точкой, может превратить ее в холодную, и наоборот [1,3,4,98]. В одном случае замена основания ДНК вызывает образование новой горячей точки, которая была расположена на расстоянии 8 оснований от места замены [1]. В другом случае единственная замена основания повлияла на горячую точку, расположенную на расстоянии в 48 оснований [1]. Этот эффект наблюдался и при химическом мутагенезе [111].

Общепринятая полимеразная парадигма УФ-мутагенеза опирается на гипотезу о том, что мутации обусловлены исключительно случайными ошибками ДНК-полимераз, а димеры, приводящие к мутациям, и димеры, не приводящие к мутациям, ничем между собой не различаются [45–51]. В рамках этой парадигмы и даются современные объяснения природы горячих и холодных точек мутагенеза. Иными словами, предполагается, что участки с определенным нуклеотидным составом лучше (или хуже) репарируются, чем другие, и т.д. Однако общепризнанно, что в настоящее время нет удовлетворительного объяснения этого явления [1,2].

## 2. Перенос энергии в нуклеиновых кислотах

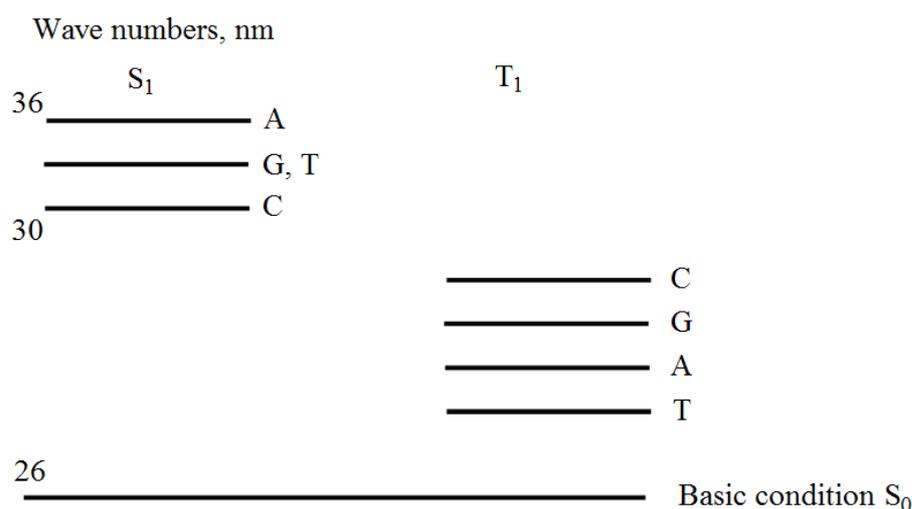
Возможна эффективная миграция энергии по нуклеиновым кислотам [112–117]. Этот вопрос интересен в связи с изучением воздействия облучения молекул ДНК УФ-светом [118]. Максимум электронного поглощения компонентов нуклеиновых кислот (аденина, гуанина, урацила, тимина, цитозина) лежит в районе 265 nm, а квантовый выход флуоресценции чрезвычайно мал как для отдельных оснований, так и для полинуклеотидов: соответственно  $\sim 10^{-4}$  при 300 K и  $\sim 10^{-2}$ – $10^{-1}$  при 77 K [114]. В нуклеиновых кислотах наблюдается триплет-триплетная миграция энергии [115]. В полинуклеотидах, состоящих из одинаковых оснований ДНК, энергия может распространяться на расстояние до 50–100 азотистых оснований. В гетерополимерах величина миграционного участка по триплетам в ДНК составляет около 10 нуклеотидных пар [116,117].

Перенос возбуждения в макромолекулах является одним из важнейших каналов трансформации энергии. Экспериментальные данные, полученные на простых системах, очень противоречивы. Дальнейшее продвижение требует как экспериментального изучения, так и разработки новых физических теорий.

### 3. Модель механизма образования горячих и холодных пятен мишенных мутаций, образующихся под действием УФ-света

#### 3.1. Особенности тепловой релаксации энергии возбуждения

Попытаемся с позиций полимеразно-таутомерной модели УФ-мутагенеза объяснить некоторые особенности образования его горячих и холодных пятен. Для этого рассмотрим, что происходит при поглощении молекулой ДНК УФ-кванта энергии. Как правило, энергия возбуждения локализуется на одном из оснований. Она может переходить в тепло или излучаться на данном основании, либо переходить на соседние основания в виде экситона или путем дробной передачи энергии [119–121].



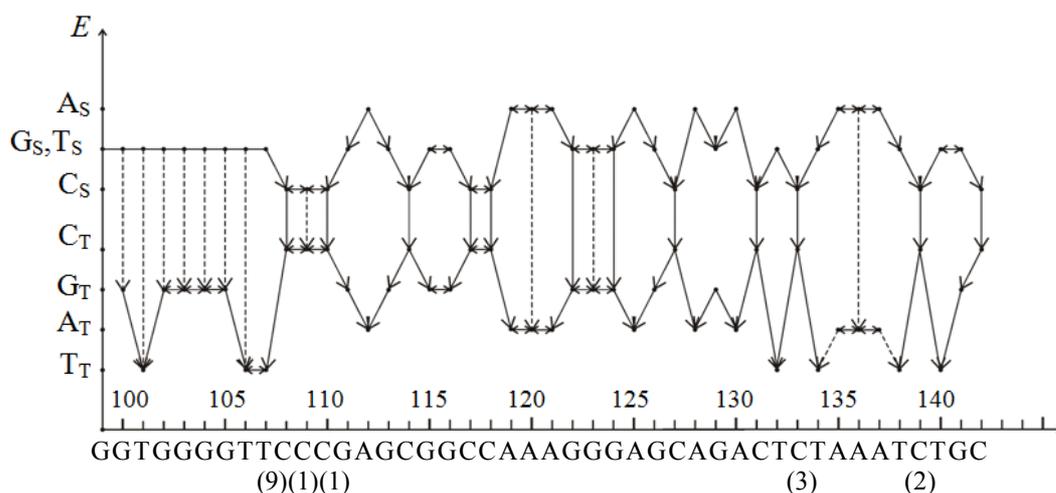
**Рис. 1.** Диаграмма энергетических уровней различных оснований ДНК [122]: S<sub>1</sub> – нижний синглетный уровень, T<sub>1</sub> – нижний триплетный уровень

Для того чтобы изучить судьбу УФ-кванта энергии, нам необходимо знать соотношение между энергиями синглетного и триплетного уровней энергии различных оснований ДНК. Они были получены в работе [122] и приведены на рис. 1. Синглетный (разрешенный) уровень энергии имеет время жизни  $\sim 10^{-12}$  s. Для него наиболее вероятным процессом является излучение энергии. Ясно, что никаких изменений структуры ДНК при этом произойти не может. Время жизни триплетного (запрещенного) уровня энергии  $\sim 10^{-6}$  s. Для него наиболее вероятный процесс – превращение энергии УФ-кванта в энергию колебаний соседних атомов [123]. Происходящие при этом сильные вынужденные колебания представляют собой первый этап образования пиримидиновых димеров и изменения таутомерного состояния входящих в них оснований [14,16]. Тепловая релаксация возбуждения с триплетного уровня энергии является основной причиной повреждений молекул ДНК под действием УФ-света. Попытаемся, опираясь на эти данные, ответить на ряд вопросов.

### 3.2. Горячие и холодные пятна УФ-мутагенеза, образующиеся на запаздывающей нити молекулы ДНК *supF*

Для обоснования полимеразно-таутомерной модели горячих и холодных пятен УФ-мутагенеза в работах [21,124] были рассчитаны вероятности образования мутаций нескольких таких пятен на лидирующей нити участка ДНК *supF* гена. Было показано, что те сайты ДНК, на которые передавалось больше энергии возбуждения, были горячими пятнами УФ-мутагенеза, а те, на которые передавалось мало энергии возбуждения, были холодными пятнами. Для проверки правильности модели и дальнейшего изучения механизма образования горячих и холодных пятен УФ-мутагенеза в данной работе изучены вероятности появления мутаций на основаниях запаздывающей нити ДНК *supF*. В работе [1] для этого участка ДНК были получены горячие пятна. Поэтому есть возможность сравнить результаты расчетов с экспериментальными данными и, следовательно, оценить полимеразно-таутомерную модель горячих и холодных пятен УФ-мутагенеза.

Используя методику, представленную в работе [21], можно получить энергию возбуждения, которая способна передаваться на различные участки ДНК, содержащие расположенные рядом пиримидиновые основания ДНК. В [14] приведено несколько примеров таких расчетов. Для запаздывающей нити молекулы ДНК *supF* результаты представлены на рис. 2 и в таблице.



**Рис. 2.** Часть участка № 99–145 запаздывающей нити ДНК *supF* гена, на котором в [1] были получены горячие пятна УФ-мутагенеза. По оси абсцисс отложены основания и их номера, а по оси ординат – их триплетные и синглетные уровни энергии. В скобках указано количество мутаций, образовавшихся напротив данного основания ДНК

Для того чтобы оценить вероятность образования мутаций напротив всех оснований запаздывающей нити участка ДНК *supF*, проанализируем сайты ДНК, расположенные на некодирующей нити молекулы ДНК *supF*, которые могут образовывать пиримидиновые димеры. В экспериментальной работе

Таблица

Горячие и холодные пятна УФ-мутагенеза, образующиеся на участке № 100–142 запаздывающей нити участка ДНК *supF* [1] (энергия дается в величинах энергий триплетных уровней тимина  $E_T^{Tr}$  или цитозина  $E_C^{Tr}$ )

№ п/п	Сайт ДНК	Пятно	Энергия, которая может передаваться на данный сайт ДНК	Размер пиримидинового участка (количество оснований)	Количество оснований, с которых может передаваться энергия	Количество мутаций
1	T <sub>106</sub> T <sub>107</sub>	Холодное	4.5 $E_T^{Tr}$	5	14	0
2	T <sub>107</sub> T <sub>108</sub>	Горячее	4.5 $E_T^{Tr}$	5	14	9
	C <sub>108</sub>		4.5 $E_C^{Tr}$			
3	C <sub>109</sub> C <sub>110</sub>	Горячее	4.5 $E_C^{Tr}$	5	14	2
	C <sub>109</sub>					1
	C <sub>110</sub>					1
4	C <sub>117</sub> C <sub>118</sub>	Горячее	4 $E_C^{Tr}$	2	7	1
	C <sub>118</sub>		2.5 $E_C^{Tr}$			1
	C <sub>117</sub>		1.5 $E_C^{Tr}$			0
5	C <sub>131</sub> T <sub>132</sub>	Холодное	3 $E_T^{Tr}$	4	8	0
	C <sub>131</sub>		2 $E_C^{Tr}$		3	
6	T <sub>132</sub> C <sub>133</sub>	Холодное	3 $E_T^{Tr}$	4	8	3
	C <sub>133</sub>		4 $E_C^{Tr}$		5	
7	C <sub>133</sub> T <sub>134</sub>	Холодное	2 $E_T^{Tr}$	4	6	3
8	T <sub>138</sub> C <sub>139</sub>	Холодное	4.5 $E_T^{Tr}$	3	7	2
	C <sub>139</sub>		4.5 $E_C^{Tr}$			2
	T <sub>138</sub>		2.25 $E_T^{Tr}$			0
9	C <sub>139</sub> T <sub>140</sub>	Холодное	4.5 $E_T^{Tr}$	3	7	2
	T <sub>140</sub>		3 $E_T^{Tr}$		12	0

[1] были найдены мишеные мутации замены оснований. А такие мутации всегда образуются напротив повреждений ДНК, способных останавливать их синтез, чаще всего напротив *цис-син* ЦПД [97,128]. Поэтому в таблице приведены расчеты только для тех сайтов, на которых могли образовываться такие димеры.

На запаздывающей нити молекулы ДНК *supF* находится участок, на котором подряд расположены 5 пиримидинов T<sub>106</sub>, T<sub>107</sub>, C<sub>108</sub>, C<sub>109</sub> и C<sub>110</sub> (рис. 2). Как получено в эксперименте [1], напротив C<sub>108</sub> появилось 9 мутаций замены оснований C–G → T–A, а напротив C<sub>109</sub> и C<sub>110</sub> – одна такая тандемная мутация. Будем считать, что образовались *цис-син* ЦТЦД T<sub>107</sub>C<sub>108</sub> и *цис-син* ЦЦД C<sub>109</sub>C<sub>110</sub>. На основания T<sub>107</sub>C<sub>108</sub> может передаваться энергия с 14 оснований. Как показано в таблице, на T<sub>107</sub>C<sub>108</sub> может быть передано  $4.5 E_T^{Tr}$  энергии возбуждения.

При образовании *цис-син* ЦТЦД T<sub>107</sub>C<sub>108</sub> (рис. 2) напротив цитозина C<sub>108</sub> появилось 9 мутаций. Из таблицы следует, что на цитозин C<sub>108</sub> может передаваться много энергии возбуждения ( $4.5 E_C^{Tr}$ ), а максимальная энергия равна  $9 E_C^{Tr}$ . Иными словами, энергия, которая может передаваться на цитозин C<sub>108</sub>, значительно больше энергии, передаваемой на любые другие основания, расположенные на данном участке ДНК. Эти две причины и обуславливают появление такого большого числа мутаций при образовании *цис-син* ЦТЦД T<sub>107</sub>C<sub>108</sub>.

На основания C<sub>109</sub>C<sub>110</sub> (рис. 2) может передаваться энергия с 14 оснований. Как показано в таблице, в данном случае на C<sub>109</sub>C<sub>110</sub> может быть передано много ( $4.5 E_C^{Tr}$ ) энергии возбуждения, причем максимальная энергия очень большая, она равна  $9 E_C^{Tr}$ . Поэтому напротив цитозинов C<sub>109</sub> и C<sub>110</sub> образовалось по мутации.

Другой причиной того, что напротив цитозинов C<sub>108</sub>, C<sub>109</sub> и C<sub>110</sub> появились мутации, может быть тот факт, что эти цитозины находятся на участке ДНК, где подряд расположены 5 пиримидинов – T<sub>106</sub>, T<sub>107</sub>, C<sub>108</sub>, C<sub>109</sub> и C<sub>110</sub> (рис. 3). У молекул тимина более низкий уровень, чем у молекул цитозина и гуанина (см. рис. 1). Поэтому энергия возбуждения может передаваться с триплетного уровня цитозина на триплетный уровень тимина. Участок ДНК C<sub>108</sub>C<sub>109</sub>C<sub>110</sub> имеет однородный нуклеотидный состав. По таким участкам с высокой вероятностью возможна триплет-триплетная миграция энергии [115]. Следовательно, на тимин T<sub>107</sub> может передаваться энергия возбуждения с цитозина C<sub>108</sub> и с тимина T<sub>106</sub>. Таким образом, с определенной вероятностью при образовании *цис-син* ЦТЦД T<sub>107</sub>C<sub>108</sub> могла быть использована энергия возбуждения 5 пиримидинов. Это одна из причин, почему напротив данного димера появилось так много мутаций.

Приведенные оценки хорошо сочетаются с экспериментальными данными [1]. На *цис-син* ЦТЦД T<sub>107</sub>C<sub>108</sub> может быть передано много ( $4.5 E_T^{Tr}$ )

энергии возбуждения, поэтому он генерирует много мутаций и является горячим пятном УФ-мутагенеза. На  $C_{109}C_{110}$  может быть передано много ( $4.5 E_C^{Tr}$ ) энергии возбуждения, образуется *цис-син* ЦЦД  $C_{109}C_{110}$ , и он вызывает мутации замены оснований. Кроме того, *цис-син* циклобутановые димеры  $T_{107}C_{108}$  и  $C_{109}C_{110}$  образовались на участке ДНК, где подряд находится 5 пиримидинов, что повышает вероятность образования мутаций.

Напротив цитозина  $C_{118}$  (рис. 2) появилась 1 мутация замены оснований  $C-G \rightarrow T-A$  [1]. Следовательно, образовался *цис-син* ЦЦД  $C_{117}C_{118}$ . На основании  $C_{117}C_{118}$  может передаваться энергия с 7 оснований. При этом энергия возбуждения составляет  $4 E_C^{Tr}$  (таблица). В данном случае образуется *цис-син* ЦЦД  $C_{117}C_{118}$ , и появляется мутация, причем только напротив цитозина  $C_{118}$  [1]. Одной из главных причин этого является то, что на цитозин  $C_{118}$  может быть передано  $2.5 E_C^{Tr}$  энергии возбуждения, а на  $C_{117}$  – только  $1.5 E_C^{Tr}$ .

*Цис-син* ЦЦД  $C_{117}C_{118}$  находится на участке ДНК, где подряд расположено только 2 пиримидина. Поэтому напротив данного димера образуется меньше мутаций, чем напротив *цис-син* ЦГЦД  $T_{107}C_{108}$ .

На запаздывающей нити молекулы ДНК *supF* находится участок, на котором подряд расположены 4 пиримидина –  $C_{131}$ ,  $T_{132}$ ,  $C_{133}$  и  $T_{134}$  (см. рис. 2). На этом участке возможно образование или двух *цис-син* ЦПД –  $C_{131}T_{132}$  и  $C_{133}T_{134}$ , или одного –  $T_{132}C_{133}$ . Напротив цитозина  $C_{133}$  появилось 3 мутации замены оснований  $C-G \rightarrow T-A$  [1]. Как показано в таблице, на  $C_{131}T_{132}$  может быть передано  $3 E_T^{Tr}$  энергии возбуждения. В этом случае образуется *цис-син* циклобутановый димер  $C_{131}T_{132}$ , который является холодным пятном УФ-мутагенеза [1]. На цитозин  $C_{131}$  может быть передано  $2 E_C^{Tr}$  энергии возбуждения.

На *цис-син* ЦГЦД  $T_{132}C_{133}$  (см. рис. 2) может быть передано  $3 E_T^{Tr}$  энергии возбуждения, а на цитозин  $C_{133}$  –  $4 E_C^{Tr}$  (таблица). Тот факт, что на цитозин  $C_{133}$  может быть передано значительно больше энергии возбуждения, чем на цитозин  $C_{131}$ , является главной причиной того, что *цис-син* ЦГЦД  $T_{132}C_{133}$  является горячим пятном УФ-мутагенеза, а  $C_{131}T_{132}$  – холодным пятном.

На *цис-син* ЦЦТД  $C_{133}T_{134}$  (рис. 2) может быть передано  $2 E_T^{Tr}$  энергии возбуждения, поэтому он будет образовываться реже, чем димер  $T_{132}C_{133}$ .

Кроме того, цитозин  $C_{133}$  входит в состав и  $T_{132}C_{133}$ , и  $C_{133}T_{134}$  димеров. Поэтому второй причиной появления 3 мутаций напротив  $C_{133}$  является то, что это произошло при образовании двух *цис-син* ЦПД. Другими словами, причиной является тот факт, что цитозин  $C_{133}$  находится на участке ДНК, на котором подряд расположены 4 пиримидина.

На запаздывающей нити молекулы ДНК *supF* находится участок, на котором подряд расположены 3 пиримидина –  $T_{138}$ ,  $C_{139}$  и  $T_{140}$  (рис. 2). Напротив  $C_{139}$  появилось 2 мутации замены оснований  $C-G \rightarrow T-A$  [1]. Как пока-

зано в таблице, на  $T_{138}C_{139}$  и на  $C_{139}T_{140}$  может быть передано по  $4.5 E_C^{Tr}$  энергии возбуждения. Следовательно, могут образовываться *цис-син* ЦПД  $T_{138}C_{139}$  и  $C_{139}T_{140}$ . На цитозин  $C_{139}$  может быть передано много ( $4.5 E_C^{Tr}$ ) энергии возбуждения. Это является причиной того, что напротив цитозина  $C_{139}$  образовались мутации. На  $T_{138}C_{139}$  может передаваться максимальная энергия возбуждения  $4.5 E_T^{Tr}$ , а на  $C_{139}T_{140}$  –  $6.25 E_T^{Tr}$ . Поэтому *цис-син* ЦПД  $C_{139}T_{140}$  будет образовываться чаще, чем  $T_{138}C_{139}$ . Тот факт, что на запаздывающей нити молекулы ДНК *supF* находится участок, на котором подряд расположены 3 пиримидина, повышает вероятность образования мутаций напротив цитозина  $C_{139}$ .

Для понимания того, могут ли определенные сайты ДНК (участки ДНК, состоящие из двух пиримидиновых оснований) приводить к мутациям или нет, не достаточно только вычислить, сколько энергии возбуждения может передаваться на данный сайт ДНК. На различных участках ДНК может находиться разное число расположенных рядом пиримидиновых оснований. Следовательно, дополнительно необходимо изучить весь участок ДНК, содержащий основания, с которых может передаваться энергия возбуждения на данный сайт ДНК. Кроме того, нужно учитывать, что молекулы цитозина гораздо чаще изменяют свои таутомерные состояния, чем молекулы тимина (не менее чем в 10 раз) [126]. Соответственно *цис-син* ЦЦД и *цис-син* ЦТД, включающие цитозин и тимин, гораздо чаще приводят к образованию мутаций, чем тиминовые димеры [1,2,127]. Если в молекуле ДНК находится участок, на котором подряд расположены несколько пиримидинов, то это существенно повышает вероятность появления мутаций.

#### 4. Метод, позволяющий предсказать относительную вероятность образования горячих и холодных пятен УФ-мутагенеза

Если известны последовательность оснований на участке ДНК или РНК, а также соотношение синглетных и триплетных уровней оснований, то достаточно просто вычислить относительные вероятности образования мутаций на конкретных сайтах ДНК или РНК.

Предлагаю метод расчета относительных вероятностей образования *цис-син* ЦПД и редких таутомерных форм оснований ДНК, входящих в состав этих димеров. Другими словами, предлагаю метод, позволяющий предсказать относительную вероятность возникновения горячих и холодных пятен УФ-мутагенеза. Для нахождения относительных вероятностей образования этих пятен требуется выполнить следующее:

1) рассмотреть каждое основание ДНК, учитывая основания, находящиеся в небольших окрестностях данного основания в нити ДНК (5–7 оснований с обеих сторон от данного основания);

2) для каждого основания ДНК изучить, на какие соседние основания может передаваться энергия возбуждения, если данное основание поглотит

энергию возбуждения УФ-кванта энергии;

3) исследовать возможность дробной передачи энергии возбуждения с данного основания ДНК, поглотившего энергию УФ-кванта;

4) изучить, с каких соседних оснований может происходить дробная передача энергии возбуждения.

Возможность передачи энергии возбуждения обусловлена соотношением синглетных и триплетных уровней энергии оснований ДНК. На рис. 1 представлена диаграмма энергетических уровней различных оснований ДНК, полученных в работе [122]. Необходимо построить диаграмму, подобную представленной на рис. 2, и, уже опираясь на полученную диаграмму, посчитать, какая часть энергии возбуждения может передаваться на каждое основание. Кроме того, нужно вычислить энергию возбуждения, которая может передаваться на триплетный уровень данного основания, а также оценить максимальную энергию возбуждения, которая может передаваться на основания ДНК.

Для интерпретации полученных результатов следует учитывать и другие факты. Как было показано, к мишенным мутациям приводят только те *цис-син* ЦПД, основания которых перешли в свои редкие таутомерные формы. А цитозин и гуанин в 10 раз чаще изменяют свои таутомерные состояния, чем тимин и аденин [126]. Кроме того, при оценке вероятности образования мутаций на участке ДНК, состоящем из молекул расположенных рядом пиримидинов, следует учитывать, что могут образовываться различные пиримидиновые димеры.

### Заключение

Анализ горячих и холодных пятен УФ-мутагенеза показал, что его горячими пятнами являются те циклобутановые димеры цитозин–тимин или тимин–цитозин, на которые стекает больше энергии, чем на такие же ЦПД. Причиной этого являются соотношение синглетных и триплетных уровней различных оснований и процессы распространения энергии по молекуле ДНК. Добавочная энергия может вызывать изменения таутомерных состояний в основаниях ДНК, входящих в пиримидиновые циклобутановые димеры, что, в свою очередь, может быть источником мутаций [21]. Кроме того, необходимо учитывать энергию возбуждения, которая может передаваться на триплетный уровень данного основания, и максимальную энергию возбуждения, которая может передаваться на данные основания. Если в молекуле ДНК находится участок, на котором подряд расположены несколько пиримидинов, то это существенно повышает вероятность образования мутаций.

Как свидетельствуют экспериментальные данные, *цис-син* ЦТД гораздо реже приводят к мутациям, чем *цис-син* ЦЦД, а чаще всего мутации вызывают димеры, включающие цитозин и тимин. Показано, что в полимеразно-таутомерных моделях мутагенеза [17,22–35] к мутациям приводят только те *цис-син* ЦПД, одно или оба основания которых изменили свои таутомерные

состояния. Молекулы цитозина значительно чаще изменяют свои таутомерные состояния, чем молекулы тимина [126]. Именно по этой причине *цис-син* ЦТД чаще всего являются холодными пятнами УФ-мутагенеза, а *цис-син* ЦТЦД – горячими пятнами.

Предложен метод расчета относительных вероятностей образования *цис-син* ЦПД и редких таутомерных форм оснований ДНК, входящих в состав этих димеров. Другими словами, предложен метод, позволяющий предсказать относительную вероятность образования горячих и холодных пятен УФ-мутагенеза. Для расчета необходимо знать только последовательность оснований ДНК или РНК и соотношение их синглетных и триплетных уровней.

Данный метод может быть использован для оценки относительных вероятностей появления мутаций на любых сайтах однонитевой РНК, такой, например, как коронавируса Sars-cov-2, который вызывает болезнь COVID-19. Для этого требуется разработать механизм образования редких таутомерных форм оснований в однонитевой РНК. Кроме того, необходимо найти значения синглетных и триплетных уровней энергии молекулы урацила или их относительное положение относительно других оснований.

Предлагаемая модель является перспективной и не противоречит экспериментальным фактам. Для того чтобы интерпретировать результаты расчетов, прежде чем делать какие-либо предсказания, необходимо дальнейшее изучение имеющихся экспериментальных данных.

1. C.N. Parris, D.D. Levy, J. Jessee, M.M. Seidman, J. Mol. Biol. **236**, 491 (1994).
2. K.A. Canella, M.M. Seidman, Mutat. Res. **450**, 61 (2000).
3. D.D. Levy, A.D. Magee, M.M. Seidman, J. Mol. Biol. **258**, 251 (1996).
4. D.D. Levy, A.D. Magee, C. Namiki, M.M. Seidman, J. Mol. Biol. **255**, 435 (1996).
5. Е.А. Гребнева, УФЖ **37**, 1636 (1992).
6. Е.А. Гребнева, Доповіді НАН України № 2, 73 (1994).
7. Е.А. Гребнева, Молек. биол. **28**, 805 (1994).
8. Е.А. Гребнева, ФТВД **6**, № 3, 141 (1996).
9. Е.А. Гребнева, ФТВД **11**, № 4, 83 (2001).
10. Е.А. Гребнева, Доповіді НАН України № 7, 165 (2001).
11. Е.А. Гребнева, Доповіді НАН України № 8, 183 (2001).
12. Е.А. Гребнева, М.О. Иванов, Біополімери і клітина **17**, 388 (2001).
13. Е.А. Гребнева, Біополімери і клітина **17**, 487 (2001).
14. Е.А. Гребнева, Біополімери і клітина **18**, 205 (2002).
15. Е.А. Гребнева, Біополімери і клітина **18**, 394 (2002).
16. Н.А. Grebneva, J. Mol. Struct. **645**, 133 (2003).
17. Н.А. Grebneva, Environ. Mol. Mutagen. **47**, 733 (2006).
18. Е.А. Гребнева, Вісник ДонНУ. Сер. А: Природничі науки № 2, 306 (2008).
19. Е.А. Гребнева, Вісник ДонНУ. Сер. А: Природничі науки № 1, 323 (2009).
20. Е.А. Гребнева, Вісник ДонНУ. Сер. А: Природничі науки № 2, 132 (2011).
21. Е.А. Гребнева, Доповіді НАН України № 10, 181 (2012).
22. Е.А. Гребнева, Доповіді НАН України № 1, 143 (2013).
23. Е.А. Гребнева, Доповіді НАН України № 11, 156 (2014).

24. *Е.А. Гребнева*, Молек. биол. **48**, 531 (2014).
25. *Н.А. Grebneva*, JPMT **1**, 19 (2015).
26. *Е.А. Гребнева*, Доповіди НАН України № 5, 145 (2015).
27. *Е.А. Гребнева*, Доповіди НАН України № 4, 124 (2015).
28. *Е.А. Гребнева*, Доповіди НАН України № 5, 101 (2016).
29. *Н.А. Grebneva*, Int J Mol Biol Open Access **2**, 63 (2017).
30. *Н.А. Grebneva*, Int J Mol Biol Open Access **1**, 4 (2016).
31. *Н.А. Grebneva*, Polymerase-tautomeric model for ultraviolet mutagenesis: targeted base substitution and frameshift mutations caused by *cis-syn* cyclobutane thymine dimmers, LAP LAMBERT Academic Publishing, Germany (2017).
32. *Е.А. Гребнева*, Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля № 2(4), Ч. 1, 157 (2017).
33. *Е.А. Гребнева*, ФТВД **27**, № 3, 131 (2017).
34. *Н.А. Grebneva*, Int J Mol Biol Open Access **3**, 123 (2018).
35. *Е.А. Гребнева*, ФТВД **28**, № 2, 98 (2018).
36. *Е.А. Гребнева*, Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля № 5(11), 210 (2018).
37. *Е.А. Гребнева*, Сборник материалов ежегодной научной конференции «Ломоносовские чтения – 2018» (12 апреля 2018, г. Севастополь), Филиал МГУ в г. Севастополе (2018), с. 84.
38. *Н.А. Grebneva*, Int J Mol Biol Open Access **4**, 1, 1 (2019).
39. *Е.А. Гребнева*, Теория тепловой релаксации энергии возбуждения водородных связей в ДНК. Ее вклад в ультрафиолетовый мутагенез, LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrucken, Germany (2019).
40. *Е.А. Гребнева*, Материалы IV Международной научной конференции «Донецкие чтения 2019: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности» (Донецк, 31 октября 2019 г), Том 2: Химико-биологические науки, С.В. Беспалова (ред.), Изд-во ДонНУ, Донецк (2019), с. 164.
41. *Н.А. Grebneva*, J. Oncol. Res. **1**, no. 2, 24 (2019).
42. *Н.А. Grebneva*, Trends Cell Mol Biol **14**, 51 (2019).
43. *Н.А. Grebneva*, Trends Cell Mol Biol **15**, 13 (2020).
44. *J.D. Watson, F.H. Crick*, Cold Spring Harb Symp Quant Biol **18**, 123 (1953).
45. *M. Tang, P. Pham, X. Shen, J.-S. Taylor, M. O'Donnell, R. Woodgate, M. F. Goodman*, Nature **404**(6781), 1014 (2000).
46. *J.-S. Taylor*, Mutat. Res. **510**, 55 (2002).
47. *S.P. Samijlenko, I.V. Alexeeva, L.H. Palchykivs'ka, I.V. Kondratyuk, A.V. Stepanyugin, A.S. Shalamay, D.M. Hovorun*, J. Mol. Struct. **484**, 31 (1999).
48. *A. Maor-Shoshani, N.B. Reuven, G. Tomer, Z. Livneh*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **97**, 565 (2000).
49. *M. Ruiz-Rubio, B.A. Bridges*, Mol. Gen. Genet. **208**, 542 (1987).
50. *P. Pham, J. G. Bertram, M. O'Donnell, R. Woodgate, M.F. Goodman*, Nature **409**(6818), 366 (2001).
51. *M. Tang, X. Shen, E.G. Frank, M. O'Donnell, R. Woodgate, M.F. Goodman*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **96**, 16, 8919 (1999).
52. *C.A. Taylor, M.A. El-Bayoumi, M. Kasha*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **63**, 253 (1969).
53. *В.И. Данилов, О.В. Михалева, О.Н. Слюсарчук, Дж. Дж. Стюарт, Дж. Л. Альдерфер*, Биополимеры и клетка **13**, 261 (1997).

54. V.I. Danilov, J.J.P. Stewart, A. Leś, J.L. Alderfer, Chem. Phys. Lett. **328**, 75 (2000).
55. V.I. Danilov, A. Les, J.L. Alderfer, J. Biomol. Struct. Dyn. **19**, 179 (2001).
56. L. Gorb, Y. Podolyan, J. Leszczynski, W. Siebrand, A. Fernández-Ramos, Z. Smedarchna, Biopolymers **61**, 77 (2002).
57. Y. Podolyan, L. Gorb, J. Leszczynski, Int. J. Mol. Sci. **4**, 410 (2003).
58. O.M. Krechkivska, D.A. Kosach, O.O. Sudakov, D. M. Hovorun, Біополімери і клітина **19**, 382 (2003).
59. V.I. Danilov, V.M. Anisimov, N. Kurita, D. Hovorun, Chem. Phys. Lett. **412**, 285 (2005).
60. Young Shik Kong Mu Shik Jhon Per-Olov Löwdin, Int J Quantum Chem Quantum Biol Symp **32**, no. S14, 189 (1987).
61. L. Gorb, J. Leszczynski, J. Am. Chem. Soc. **120**, 5024 (1998).
62. L. Gorb, Y. Podolyan, J. Leszczynski, J. Mol. Struct. (Theochem) **487**, 47 (1999).
63. Z. Smedarchina, W. Siebrand, A. Fernández-Ramos, L. Gorb, J. Leszczynski, J. Chem. Phys. **112**, 566 (2000).
64. Y. Podolyan, L. Gorb, J. Leszczynski, J. Phys. Chem. **A104**, 7346 (2000).
65. A.V. Karotki, K. Baverstock, Cell. Mol. Life Sci. **69**, 3351 (2012).
66. A. Campa, M. Balduzzi, V. Dini, G. Esposito, M. A. Tabocchini, Cancer Lett. **356**, 126 (2015).
67. D.-H. Lee, G.P. Pfeifer, J. Biol. Chem. **278**, 10314 (2003).
68. H. Ikehata, T. Ono, J. Radiat. Res. **52**, 115 (2011).
69. Q. Song, V.J. Cannistraro, J.-S. Taylor, Nucleic Acids Res. **42**, 13122 (2014).
70. V.J. Cannistraro, S. Pondugula, Q. Song, J.-S. Taylor, J. Biol. Chem. **290**, 26597 (2015).
71. Q. Song, S.M. Sherrer, Z. Suo, J.-S. Taylor, J. Biol. Chem. **287**, 8021 (2012).
72. K. Bebenek, L.C. Pedersen, T.A. Kunkel, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **108**, 1862 (2011).
73. W. Wang, H.W. Hellinga, L.S. Beese, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **108**, 17644 (2011).
74. Е.А. Гребнева, К.Б. Толпыго, Модельный потенциал протона и свойства водородной связи в вакууме и диэлектрической среде. Препр. АН УССР: ДонФТИ, №3 (78), Донецк, 70 с (1984).
75. Е.А. Гребнева, К.Б. Толпыго, Ж. структ. химии, **26**, №4, 65 (1985).
76. Н.А. Grebneva, J. Mol. Struct. **296**, 127 (1993).
77. Е.А. Гребнева, Ж. структ. химии **38**, 422 (1997).
78. Е.А. Гребнева, Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля № 7 (25), 49 (2019).
79. Е.А. Гребнева, ФТВД **30**, № 1, 110 (2020).
80. Е.А. Гребнева. Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля № 10 (40), 108 (2020).
81. Е.А. Гребнева, К.Б. Толпыго, Ж. структ. химии **26**, № 5, 71 (1985).
82. Е.А. Гребнева, К.Б. Толпыго, УФЖ **33**, 1456 (1988).
83. К.В. Толпуго, Н.А. Grebneva, Int. J. Quantum Chem. **57**, 219 (1996)
84. Е.А. Гребнева, К.Б. Толпыго, УФЖ **34**, 1791 (1989).
85. Е.А. Гребнева, К.Б. Толпыго, Ж. физ. химии **71**, 920 (1997).
86. Н.А. Grebneva, К.В. Толпуго, Int. J. Quantum Chem. **62**, 115 (1997).
87. Е.А.Гребнева, Ж.П. Ольховская, К.Б. Толпыго, УФЖ **25**, 1142 (1980).
88. Е.А. Гребнева, Ж.П. Ольховская, К.Б. Толпыго, УФЖ **27**, 422 (1982).
89. Е.А. Гребнева, К.Б. Толпыго, УФЖ **34**, 832 (1989).

90. *Е.А. Гребнева, К.Б. Толпыго*, Биофизика **34**, 395 (1990).
91. *Н.А. Grebneva, K. B. Tolpygo*, *Studia Biophysica* **135**, 115 (1990).
92. *К.Б. Толпыго, Е.А. Гребнева*, УФЖ **38**, 355 (1993).
93. *К.Б. Толпыго, Е.А. Гребнева*, УФЖ **38**, 855 (1993).
94. *К.Б. Толпыго, Е.А. Гребнева*, УФЖ **38**, 976 (1993).
95. *К.В. Толпыго*, *J. Mol. Struct.* **299**, 185 (1993).
96. *Е.А. Гребнева, К.Б. Толпыго*, Ж. физ. химии **63**, 1032 (1994).
97. *G.P. Pfeifer*, *Photochem. Photobiol.* **65**, 270 (1997).
98. *P.A. Tond, B.W. Glickman*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **79**, 4123 (1982).
99. *D.E. Brach, W.A. Haseltine*, *Nature* **298**, 189 (1982).
100. *E. Sage*, *Photochem. Photobiol.* **57**, 163 (1993).
101. *M. Zernik-Kobak, I. Szumiel, A. S. Levine, K. Dixo*, *Mutat. Res.* **344**, 31 (1995).
102. *C. Courtemanche, A. Anderson*, *Oncogene* **18**, 4672 (1999).
103. *K. Ishizaki, K. Nishizawa, S. Mimaki, S. Aizawa*, *Mutat. Res.* **364**, 43 (1996).
104. *S.P. Myrand, R.S. Topping, J.C. States*, *Carcinogenesis* **17**, 1909 (1996).
105. *T. Yagi, M. Sato, C. Nishigori, H. Takebe*, *Mutagenesis* **9**, 73 (1994).
106. *T. Yagi, M. Sato, J. Tatsumi-Miyajima, H. Takebe*, *Mutat. Res.* **273**, 213 (1992).
107. *T. Yagi, J. Tatsumi-Miyajima, M. Sato, K.H. Kraemer, H. Takebe*, *Cancer Res.* **51**, 3177 (1991).
108. *M.P. Carty, S. El-Saleh, M. Zernik-Kobak, K. Dixon*, *Environ. Mol. Mutagen.* **26**, 139 (1995).
109. *M.P. Carty, J. Hauser, A.S. Levine, K. Dixon*, *Mol. Cell Biol.* **13**, 533 (1993).
110. *D.E. Brash, S. Seetharam, K.H. Kraemer, M.M. Seidman, A. Bredberg*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **84**, 3782 (1987).
111. *C. Courtemanche, A. Anderson*, *Mutat. Res.* **306**, 143 (1994).
112. *А.С. Давыдов*, Усп. физ. наук **138**, 603 (1982).
113. *R.W. Wilson, P.R. Callis*, *J. Phys. Chem.* **80**, 2280 (1976).
114. *P. Vigny, M. Duquense*, in: *Excited States of Biological Molecules*, J.B. Birks (Ed.), John Wiley-Sons, London (1976), pp. 167–177.
115. *W. Hauswirth, M. Daniels*, *Photochem. Photobiol. Nucl. Acids* **1**, 109 (1976).
116. *W.C. Galley*, *Biopolymers* **6**, 1279 (1968).
117. *R. Rahn, R. Shulman, J. Longworth*, *J. Chem. Phys.* **45**, 2955 (1966).
118. *В.С. Летохов, Ю.А. Матвеев, А.В. Шарков, В.А. Шувалов, А.Ю. Борисов, В.С. Летохов*, Лазерная пикосекундная спектроскопия и фотохимия биомолекул, Наука Москва (1987).
119. *Н.Л. Векшин*, Перенос энергии электронного возбуждения в растворах органических соединений, Препринт, Институт биологической физики АН СССР, Пущино (1987).
120. *Н.Л. Векшин*, Фотоника биологических структур, Институт биологической физики АН СССР, Пущино (1988).
121. *Н.Л. Векшин*, Итоги науки и техники, Серия Радиационная химия. Фотохимия. Т. 7, ВИНТИ, Москва (1989).
122. *A.A. Lamola, T. Gamane*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **58**, 443 (1967).
123. *Дж. Бартлрон, Дж. Коил*, Возбужденные состояния в органической химии, Мир, Москва (1978).
124. *Е.А. Гребнева*, Материалы V Международной научной конференции «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и нанострук-

- тур», 12–14 октября 2011 г., НФТЦ МОНМС и НАН Украины, Харьков (2011), с. 333
125. *Е.А. Гребнева*, Материалы V Международной научной конференции «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур», 12–14 октября 2012 г., НФТЦ МОНМС и НАН Украины, Харьков (2012), с. 23.
126. *M.J. Novak, L. Lapinski, J.S. Kwiatkowski, J. Leszczynski*, in: Computational chemistry: reviews of current trends, J. Leszczynski (Ed.), Wold Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, River Edge, NJ (1997), vol. 2, p. 140.
127. *Y.-H. You, G.P. Pfeifer*, J. Mol. Biol. **305**, 389 (2001).
128. *J.-H. Yoon, C.-S. Lee, T.R. O'Connor, A. Yasui, G.P. Pfeifer*, J. Mol. Biol. **299**, 681 (2000).

*H.A. Grebneva*

#### METHOD FOR CALCULATION OF RELATIVE PROBABILITIES OF FORMATION OF *CIS-SYN* CYCLOBUTANE PYRIMIDINE DIMERS AND RARE TAUTOMERIC FORMS OF DNA BASES ON ANY SITES OF TWO-STRANDED DNA

Within the framework of the polymerase-tautomeric model of ultraviolet mutagenesis, a mechanism for the formation of hot and cold spots is proposed. The energies have been calculated that can be transferred to all *cis-syn* cyclobutane pyrimidine dimers that are able to be formed on the lagging strand of a part of the *supF* DNA region. It has been shown that hot spots of ultraviolet mutagenesis are those *cis-syn* cyclobutane pyrimidine dimers to which more energy is transferred than to other ones. A method for calculating the relative probabilities of the formation of *cis-syn* cyclobutane pyrimidine dimers and the formation of rare tautomeric forms of DNA bases included in these dimers is proposed.

**Keywords:** ultraviolet mutagenesis, rare tautomeric forms of DNA bases, hot and cold spots of ultraviolet mutagenesis, excitation energy transfer through DNA, singlet/triplet energy levels of DNA bases

**Fig. 1.** Diagram of energy levels of various DNA bases [122]:  $S_1$  is the lowest singlet level,  $T_1$  is the lowest triplet level

**Fig. 2.** Part of the region No. 99–145 of the lagging DNA strand of the *supF* gene, on which hot spots of ultraviolet mutagenesis were obtained in [1]. The abscissa shows the bases and their numbers, and the ordinate shows their triplet and singlet energy levels. The number of mutations formed opposite the given DNA base is indicated in brackets

PACS: 07.20.Me, 07.55.Db, 84.32.Nh, 84.71.Ba, 84.71.Mn

Н.В. Таряник, Д.В. Варюхин, Д.О. Федюк,  
В.В. Пермьяков, Л.Н. Прокофьева

## О ПРИМЕНЕНИИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИСПРОЗИЯ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ИНДУКЦИИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ СВЕРХПРОВОДНИКОВОГО СОЛЕНОИДА

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 10 августа 2021 года

*Приведены результаты исследований применения ферромагнитных вставок из поликристаллического диспрозия для увеличения магнитного поля сверхпроводникового соленоида. Вставки с полюсными наконечниками в форме усеченных конуса или клина используются при испытаниях коротких образцов сверхпроводника. Для испытаний катушечных образцов полюсные наконечники выполнены в виде цилиндров с внутренней конусной выемкой на торце. Ферромагнитные вставки выгодно использовать при испытании датчиков и образцов небольших размеров.*

**Ключевые слова:** сверхпроводниковый соленоид, поликристаллический диспрозий, ферромагнитные концентраторы, однородность магнитного поля

В настоящее время сильные магнитные поля получают с помощью сверхпроводниковых соленоидов, максимальное значение магнитного поля которых ограничено критическими параметрами материала его обмотки. Одним из методов дальнейшего увеличения магнитного поля соленоида больше критического является использование ферромагнитных концентраторов в виде двух вставок, установленных с зазором. Для их изготовления широко применяются низкотемпературные ферромагнитные материалы с высоким значением индукции насыщения, такие как диспрозий ( $B_s = 3.77$  Т), гольмий (3.37 Т), тербий (3.36 Т) и их сплавы [1,2]. Ввиду небольших размеров монокристаллов вставки концентратора из них получают короткие с большим размагничивающим фактором, поэтому используют вставки из поликристаллического диспрозия нужной длины. Так, пара цилиндрических вставок из поликристаллического диспрозия диаметром 10.5 мм обеспечивает в зазоре между плоскопараллельными полюсами шириной 1 мм добавку к магнитному полю соленоида 2.7 Т [3]. При равномерной намагниченности материала цилиндрической вставки до насыщения ее осевая компонента магнитного поля имеет вид

$$dB_z = \mu_0 \left[ \left( 3 \cos^2 \varphi - 1 \right) / r^3 \right] M dV ,$$

где  $\mu_0$  – магнитная постоянная;  $M$  – намагниченность;  $\varphi$  – угол между осью  $Z$  и радиус-вектором  $r$ ;  $r$  – расстояние от элемента объема вставки до точки, в которой определяют вклад магнитного поля от вставки;  $dV$  – элемент объема.

Величина добавки к магнитному полю соленоида зависит от материала, из которого изготовлен концентратор, от зазора между вставками и формы полюсного наконечника. Более высокой добавки достигают с помощью вставок с полюсными наконечниками в виде усеченного конуса. Максимальная расчетная добавка поля обеспечивается при угле конусности  $\sim 110^\circ$  и условии, что вставки равномерно намагничены, а вершины конусов пересекаются в одной точке [4]. Расчет магнитного поля в зазоре между вставками трудоемок и в литературе приведен только для простейших конструкций полюсных наконечников. Поэтому представляют определенный интерес полученные нами экспериментальные результаты о работе концентраторов с полюсами сложной формы.

Концентратор магнитного потока состоял из двух цилиндрических вставок, установленных с зазором. Использовали вставки диаметром 20 mm и длиной 50 mm, которые размещали в отверстии сверхпроводникового соленоида диаметром 22 mm. При температуре 4.2 K соленоид создавал поле с индукцией 8.2 и 10 T при 1.9 K. Магнитное поле измеряли датчиком Холла. Зависимость величины добавки к магнитному полю от ширины зазора для концентраторов с плоскопараллельными и конусными полюсными наконечниками с углом при вершине  $\sim 110^\circ$  приведена на рис. 1. Максимальная добавка к магнитному полю от концентратора при зазоре между вставками 0.7 mm составила 2.2 и 4.5 T. Суммарное поле соленоида и концентратора с конусными наконечниками составило 12.7 T при 4.2 K и 14.5 T при 1.9 K.

Поскольку форма наружного торца вставок концентратора практически не влияет на распределение магнитного поля в зазоре, вставки с обеих сторон снабжали полюсными наконечниками так, что в зависимости от сборки кон-

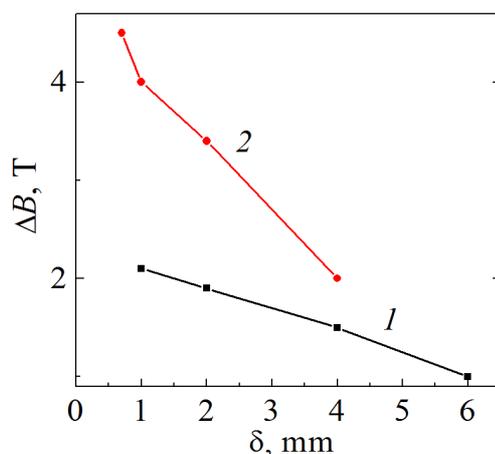


Рис. 1. Зависимость добавки к магнитному полю от ширины зазора для вставок с плоскопараллельными (1) и конусными (2) полюсами

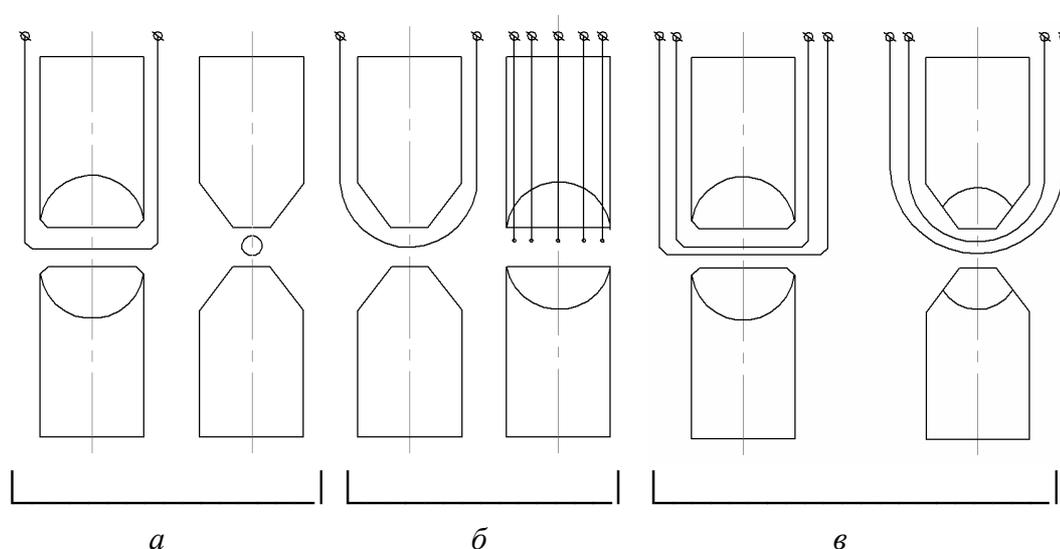
центратора на одной паре вставок могут быть реализованы и плоские, и конусные наконечники.

Вставки из поликристаллического диспрозия намагничиваются до насыщения в магнитном поле с индукцией 0.5–0.7 Т и имеют небольшой гистерезис, что позволяет определять суммарное магнитное поле по току соленоида.

Концентраторы с конусными полюсными наконечниками удобны для испытаний датчиков и образцов небольших размеров. При испытании сверхпроводниковых материалов образец в виде «шпильки» располагают в зазоре между вставками, причем в сильном магнитном поле находится небольшая часть образца, величина которой примерно равна диаметру малого основания усеченного конуса и составляет 2–5 мм. Это снижает чувствительность и точность измерений. Кроме того, не полностью используется площадь рабочего основания полюсного наконечника, поскольку образец располагается по его диаметру, а сечение рабочего участка образца значительно меньше площади полюса.

С целью повышения чувствительности и точности измерений, а также эффективности использования рабочего пространства между вставками и площади полюса при измерении параметров большого числа образцов (в том числе и в виде лент) полюсные наконечники цилиндрических вставок выполняются со срезом в форме усеченного клина [5] (рис. 2).

При испытаниях одного-двух сверхпроводниковых образцов или при определении параметров электрического соединения между ними (пайка, сварка) используются наконечники в форме усеченного клина с шириной полюса, равной сумме диаметров образцов, и длиной полюса, равной диаметру цилиндрической вставки (рис. 2,а).



**Рис. 2.** Цилиндрические вставки с полюсными наконечниками в форме усеченного клина для испытания одиночных коротких образцов (а), партии коротких образцов (б) и ленточных образцов (в)

Иногда приходится проводить испытания большого количества образцов – партиями по 5–10 штук (рис. 2,б). В таком случае сумма рабочих измеряемых участков образцов представляет собой прямоугольник с одной стороной, равной длине рабочего участка, и другой, равной сумме диаметров всех образцов. При этом образцы располагают параллельно друг другу и короткой стороне полюса, т.е. поперек полюса.

Если одна из вставок выполнена с возможностью поворота вокруг своей оси, то можно изменять относительное расположение плюсов, тем самым изменяя длину рабочего участка сверхпроводникового образца. При угле поворота, равном нулю, основания вставок параллельны, длина рабочего участка образца максимальна и сравнима с диаметром вставки; при взаимно перпендикулярном их расположении (угол  $90^\circ$ ) длина рабочего участка уменьшается до размера, сравнимого с диаметром образца. Это позволяет расширить возможности измерения критических параметров, провести их сравнение при действии сосредоточенного магнитного поля и более распределенного (сравнимого с диаметром вставки).

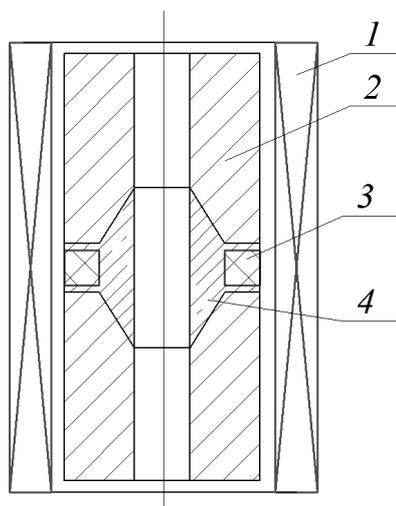
При испытании ленточных образцов малой толщины их располагают в рабочем пространстве между полюсами в несколько слоев (рис. 2,в). Узкие (2–3 mm) ленты располагают вдоль, а широкие (10–20 mm) – поперек большой стороне полюса, который выбирается равным ширине ленты.

Исследование работы концентратора с полюсными наконечниками в форме усеченных клиньев проводили на цилиндрических вставках из поликристаллического диспрозия диаметром 30 mm, длиной 60 mm и размером плюса  $26 \times 0.5$  mm. В зазоре шириной 1 mm добавка к магнитному полю составила 2.5 Т.

При проектировании сверхпроводниковых соленоидов, наряду с определением критических параметров коротких образцов, важно использовать данные о критических параметрах длинномерных кусков сверхпроводника, полученных при испытании в сильном магнитном поле образцов в виде небольших катушек. Для испытания последних можно использовать ферромагнитные вставки, полюсные наконечники которых выполнены в виде цилиндров с внутренней конусной выемкой на торце [6] (рис. 3). Для фиксации вставок 2 между ними размещается распорная втулка 4 (например, из латуни), служащая заодно каркасом катушки 3. Верхняя вставка соединена с распорной втулкой и вместе с катушкой извлекается из соленоида 1 и криостата, а нижняя вставка закреплена на каркасе соленоида. Между цилиндрическими вставками диаметром 30 mm и длиной 60 mm с вышеприведенной формой полюсных наконечников добавка магнитного поля в зазоре шириной 4.2 mm составила 2.1 Т. Катушки имели внутренний диаметр 8 mm, наружный 28 mm и высоту 3 mm. Число витков в катушке из сверхпроводника диаметром 0.33 mm составило 180, из проводника диаметром 0.5 mm – 95.

При расположении вставок во внутреннем отверстии соленоида затрудняется доступ в рабочую зону, что особенно неудобно, например, в ходе оптических исследований и при работе в перпендикулярном магнитном поле.

Это затруднение устраняется при использовании соленоида, в котором доступ в рабочую зону или ввод луча осуществляется через поперечную щель в обмотке (рис. 4,а).



**Рис. 3.** Соленоид со вставками для испытания катушечных образцов: 1 – соленоид, 2 – вставки, 3 – катушка, 4 – распорная втулка

Необходимо отметить, что магнитное поле в зазоре между вставками с описанной выше формой полюсных наконечников сильно неоднородно, особенно по радиусу. Так, для вставок с коническими полюсными наконечниками с зазором 2 мм уменьшение величины магнитного поля от центра в радиальном направлении составляет 1.5 Т/см, что может быть использовано, например, при исследовании свойств материалов в сильном магнитном поле с градиентом.

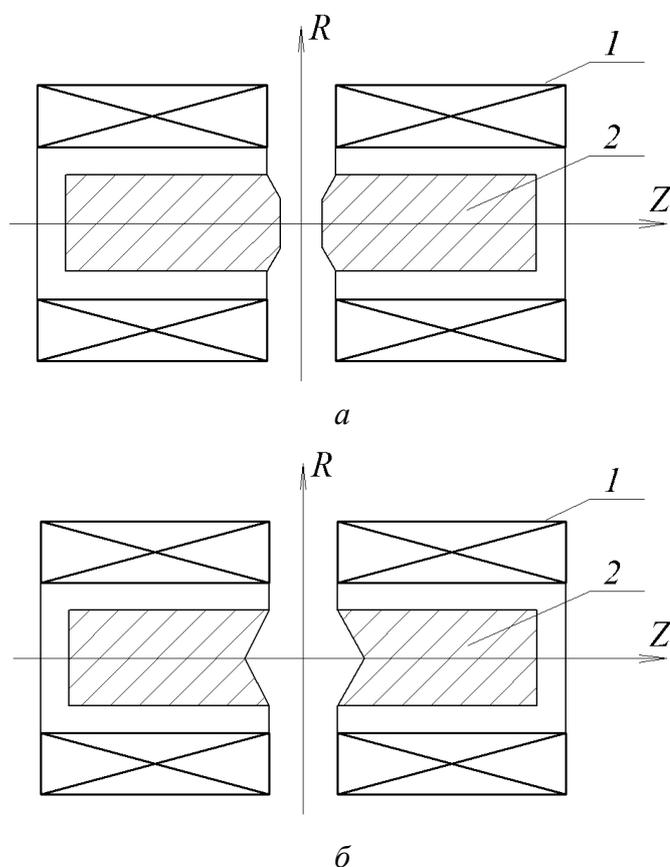
Однородность магнитного поля в зазоре между вставками можно улучшить за счет применения полюсных наконечников специальной формы. Расчет однородности магнитного поля в зазоре между вставками сложен и описан только для полюсных наконечников с цилиндрическими углублениями.

Экспериментальные исследования выполнены на серии вставок в виде цилиндров диаметром 30 мм со сферическими и коническими углублениями на торцах с углом при вершине 90–150° (рис. 4,б). В первом случае добавка магнитного поля в зазоре шириной 4 мм составила 1 Т при однородности поля  $5 \cdot 10^{-3}$  Ое; во втором случае при углублении полюса с углом конусности 120° – 1.3 Т при однородности поля  $3 \cdot 10^{-3}$  Ое.

В магнитооптических исследованиях при использовании соленоидов с ферромагнитными вставками требуется большая угловая апертура входа и выхода пучка света в рабочую зону в направлении вектора индукции магнитного поля.

Эта возможность реализуется, когда обе вставки 2 (рис. 5) снабжены симметричными осевыми каналами в форме усеченных конусов с углом раствора  $\alpha$  и с вершинами в геометрическом центре соленоида 1, где может

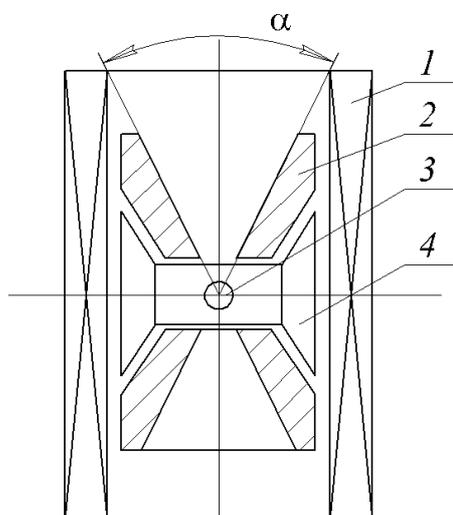
располагаться исследуемый образец 4. При этом полюса вставок выполнены также в форме симметричных усеченных конусов с углом при вершине  $90\text{--}110^\circ$  [7]. Угловая апертура внутренних каналов вставок может быть равна угловой апертуре осевого отверстия соленоида. Кольцевая распорная втулка 4 центрирует вставки и воспринимает усилия от их взаимного притяжения в магнитном поле соленоида.



**Рис. 4.** Соленоид с поперечной щелью в обмотке для магнитооптических исследований со вставками, создающими неоднородное (а) и однородное (б) магнитные поля: 1 – соленоид, 2 – вставки

Ферромагнитные вставки используются с целью не только повышения абсолютной величины магнитного поля, но и для создания и регулирования градиента поля соленоида [8] (рис. 6). В отверстии соленоида 1 установлен цилиндрический ферромагнитный сердечник, состоящий, например, из трех concentric частей 2, 3 и 4, установленных соосно одна к другой и соединенных между собой с помощью самофиксирующейся резьбы. За счет изменения конусности полюсного наконечника сердечника в пределах  $90\text{--}270^\circ$  варьируют величину градиента магнитного поля как по оси, так и по радиусу соленоида, а также обеспечивают возможность получения градиента по радиусу разного знака (с уменьшением и увеличением индукции магнитного поля вдоль радиуса соленоида). Изменение конусности полюсного наконеч-

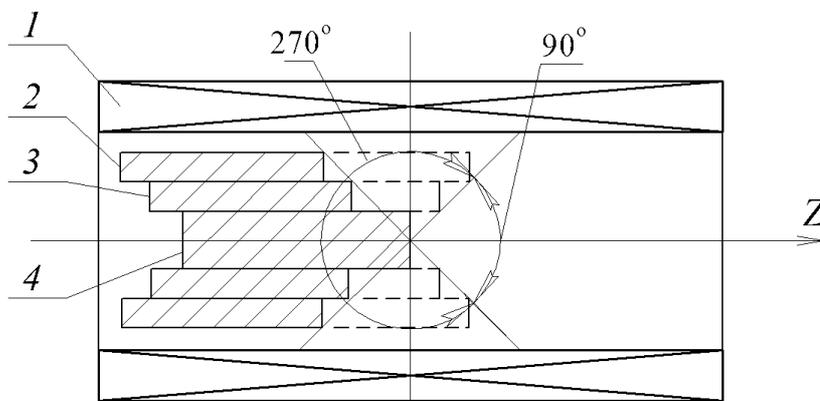
ника и положения сердечника относительно центра соленоида производят путем последовательного вывинчивания (ввинчивания) концентрических частей, из которых состоит сердечник. Их вращение осуществляют посредством стационарных или съемных штанг.



**Рис. 5.** Соленоид со вставками, обеспечивающими угловую апертуру в рабочую зону в направлении вектора индукции магнитного поля: 1 – соленоид, 2 – вставки, 3 – образец, 4 – распорная втулка

Таким образом, применение ферромагнитных вставок из поликристаллического диспрозия дает возможность значительно повысить индукцию магнитного поля сверхпроводникового соленоида. Форма полюсных наконечников может варьироваться в широких пределах в соответствии с геометрией исследуемых образцов.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать следующие выводы.



**Рис. 6.** Соленоид со вставкой для регулирования градиента магнитного поля вдоль оси Z: 1 – соленоид; 2, 3, 4 – цилиндрические части сердечника

1. Максимальная добавка магнитного поля концентратора достигается при угле конусности  $\sim 110^\circ$  и условии, что вставки равномерно намагничены, а вершины конусов пересекаются в одной точке.

2. С целью повышения чувствительности и точности измерений коротких образцов сверхпроводника, а также эффективности использования рабочего пространства между вставками и площади полюса при измерении параметров большого числа образцов полюсные наконечники цилиндрических вставок необходимо выполнять со срезом в форме усеченного клина.

3. Для испытания катушечных образцов сверхпроводника удобно использовать ферромагнитные вставки, полюсные наконечники которых изготовлены в виде цилиндров с внутренней конусной выемкой на торце.

4. При проведении магнитооптических исследованиях в сильном магнитном поле вставки выполняют с симметричными осевыми каналами, угловая апертура которых равна угловой апертуре осевого отверстия соленоида.

1. *Б.Г. Лазарев, Л.С. Лазарева, С.И. Горидов, В.Р. Голик*, ФММ **35**, 443 (1973).
2. *С.А. Никитин, Г.И. Катлев, В.П. Посядо, Г.Е. Чуприков*, ПТЭ № 2, 201 (1977).
3. *С.И. Горидов, Л.С. Лазарева, Б.Г. Лазарев*, в сб.: Вопросы атомной науки и техники. Серия: фундаментальная и прикладная сверхпроводимость, ХФТИ АН УССР, Харьков (1973), вып. 1(1), с. 71.
4. *F. Bitter*, Rev. Sci. Instrum. **7**, 482 (1936).
5. *А. с. 605476*, М.Кл.(2) Н 01 F 7/22, Н 01 L 39/00. Сверхпроводящий соленоид, В.В. Пермяков, Н.В. Таряник, И.Р. Клименко.
6. *Н.В. Таряник, В.В. Пермяков, И.Г. Гавриш, И.Р. Клименко*, в сб.: Вопросы технической сверхпроводимости, ИФТТ АН СССР, Черногловка (1979), вып. 3, с. 111.
7. *А. с. 692464*, М.Кл.(2) Н 01 L 39/08. Сверхпроводящий соленоид, В.В. Пермяков, Н.В. Таряник, И.Г. Гавриш, И.Р. Клименко.
8. *А. с. 615780*, М.Кл.(2) Н 01 F 7/22. Сверхпроводящий соленоид, В.В. Пермяков, Н.В. Таряник, И.Р. Клименко, Н.С. Шестакин.

*N.V. Taryanik, D.V. Varyukhin, D.O. Fedyuk,*

*V.V. Permyakov, L.N. Prokof'eva*

## ON APPLICATION OF POLYCRYSTAL DYSPROSIUM TO ENHANCEMENT OF INDUCTION OF MAGNETIC FIELD OF A SUPERCONDUCTING SOLENOID

The results of the analysis of application of ferromagnetic insets made of polycrystal dysprosium aimed to enhancement of magnetic field of a superconducting solenoid are reported. The insets with pole pieces shaped as a truncated cone or a wedge are involved when testing short samples of a superconductor. The tests of winding-shaped samples are prepared cylindrical pole pieces with inner cone depression at the edge. It is advantageous to employ ferromagnetic insets when testing sensors and samples of small size.

**Fig. 1.** Dependence of the magnetic field increment on the width of the gap for the insets with plane-parallel (1) and cone (2) poles

**Fig. 2.** Cylindrical insets with pole pieces shaped as a truncated wedge designed for testing of single short samples (*a*), a series of short samples (*b*) and stripe samples (*c*)

**Fig. 3.** Solenoid with the insets designed for testing of winding-shaped samples: 1 – solenoid, 2 – insets, 3 – winding, 4 – spacer

**Fig. 4.** Solenoid with a transverse slot in a winding for magneto-optical experiments and the insets generating non-uniform (*a*) and uniform (*b*) magnetic field: 1 – solenoid, 2 – insets

**Fig. 5.** Solenoid with the insets providing angle aperture aligned with the magnetic field induction in the working zone: 1 – solenoid, 2 – insets, 3 – sample, 4 – spacer

**Fig. 6.** Solenoid with an inset controlling magnetic field gradient along Z axis: 1 – solenoid; 2, 3, 4 – cylindrical parts of the core

**Правила оформления рукописей для авторов журнала  
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»**

Редакция журнала просит авторов при подготовке статей руководствоваться изложенными ниже правилами. Материалы, оформленные без соблюдения последних, к рассмотрению не принимаются.

В журнале публикуются статьи на русском, украинском и английском языках.

В редакцию направляются 2 экземпляра рукописи (включая все ее элементы), набранной шрифтом типа Times размером 14 п.т. через 1,5 интервала на одной стороне листа формата А4.

Поля: левое – не менее 3, верхнее и нижнее – 2, правое – 1,5 см. Все страницы необходимо пронумеровать.

Рукопись должна быть вычитана и подписана автором (соавторами).

Необходимо предоставление электронной версии статьи на цифровом носителе либо передача электронной почтой по адресу:

E-mail: ftvd\_donetsk@mail.ru

**Комплектность рукописи**

Рукопись должна содержать текст статьи, аннотации, ключевые слова, список литературы, подрисуночные подписи, комплект рисунков, сведения об авторах.

**1. Текст статьи.** На первой странице указываются:

- классификационный индекс по системе PACS;
- инициалы и фамилии авторов;
- название статьи;
- полный почтовый адрес учреждения, в котором выполнена работа.

*Название* статьи должно быть кратким, но информативным. Недопустимо применение в нем сокращений, кроме самых общепринятых (ВТСП, ГЦК, ЯМР и др.). Используемые авторами аббревиатуры необходимо расшифровать при первом их упоминании.

*Размерности* физических величин (в системе СИ) по всей рукописи должны быть на английском языке. В десятичных числах перед десятичными следует ставить точку.

**2. Таблицы** должны быть напечатаны на отдельных страницах и иметь заголовки. Обязательно указание единиц измерения величин.

**3. Формулы** следует набирать в редакторе уравнений. *Все индексы должны быть на английском языке.* Экспоненту следует обозначать как «exр», а не как «е» в степени.

**4. Рисунки** требуется предоставить в черно-белом варианте отдельными файлами. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на ½ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах допустимое разрешение – не менее 300 dpi. При этом в файле размер изображения по горизонтали, включая подписи по осям,

должен быть не менее 800 пикселей для рисунка на  $\frac{1}{2}$  ширины страницы и 1600 пикселей – на всю ширину. *Все надписи на рисунках должны быть на английском языке, а их число сведено к минимуму.*

**5. Аннотация** (не более 15 строк) должна содержать цель работы, метод ее достижения, основные результаты. В редакцию представляется текст аннотации (*с указанием авторов и названия статьи*) на русском и английском языках на отдельных страницах.

**6. Ключевые слова** (не более 10 терминов) на русском и английском языках должны отражать суть статьи. Не допускается использование аббревиатур.

**7. Список литературы** приводится в конце статьи в порядке упоминания в тексте. В библиографическом описании указываются инициалы и фамилии всех авторов, а далее:

а) для книги – названия книги, издательства и города, год издания (в круглых скобках):

*А.Ф. Иоффе*, Физика кристаллов, ГИЗ, Москва (1929).

б) для статьи в журнале – название, том, номер журнала, номер первой страницы статьи, год издания (в круглых скобках):

*С.А. Фирстов, Ю.Н. Подрезов, Н.И. Даниленко, Е.М. Борисовская, Н.В. Мишков*, ФТВД **13**, № 3, 36 (2003).

**8. Подрисуночные подписи** должны содержать текст, объясняющий рисунок; представляются на русском и английском языках. Описание элементов рисунка желательно выносить в подрисуночную подпись.

**9. Сведения об авторах** необходимо представить на отдельной странице, где указываются:

- полные имя, отчество и фамилия авторов;
- их служебные адреса и телефоны.

Следует указать, с кем из авторов предпочтительно поддерживать связь при работе над статьей.

*Совокупность названия статьи, аннотации, рисунков и подрисуночных подписей должна давать ясное представление о сути работы.*

Все перечисленные требования распространяются и на оформление рукописи **краткого сообщения**, объем которого не должен превышать 3 с.

*Обращаем внимание авторов* на то, что журнал ФТВД включен в систему Российского индекса научного цитирования.

Полная версия журнала размещена на сайте: <http://www.donfti.ru/main/ftvd-journal/>

Редакторы: *С.С. Фомина, Т.Н. Алехова*  
Компьютерная верстка *Д.О. Федюк*

Государственное учреждение  
«Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»  
«Физика и техника высоких давлений»

Издатель: ГУ ДонФТИ  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114  
Св. № 000102, сер. ААА, 15.02.2017 г.

Отпечатано в Цифровой типографии (ФЛП Артамонов Д.А.)  
Свидетельство о регистрации ДНР серия АА02 № 51150 от 9 февраля 2015 г.  
г. Донецк. Тел. (050) 886-53-63

Подп. в печать 30.09.2021 г. Формат 70x108/16. Бумага офс. Офсетная печать.  
Усл. печ. л. 10.07. Уч.-изд. л. 10.5. Тираж 100 экз. Зак. № 302. Цена свободная.