

Федеральное агентство научных организаций

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Уральское отделение Российской академии наук

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт механики сплошных сред  
Уральского отделения Российской академии наук

# **Актуальные проблемы физики конденсированного состояния**

Пермь, 2015

УДК: 538.9  
ББК 22.3

Ответственный редактор  
доктор физико-математических наук Ю.Л. Райхер

Рецензенты  
доктор физико-математических наук А.Н. Захлевных  
доктор физико-математических наук А.А. Роговой

**Актуальные проблемы физики конденсированного состояния.  
Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2015. – 185 с.**

ISBN 978-5-7691-2418-1

В настоящий сборник включены избранные статьи, написанные участниками VIII Всероссийского научно-практического совещания «Актуальные проблемы физики конденсированного состояния» по материалам сделанных докладов. Указанное Совещание проходило 9–11 октября 2014 г. в Перми в Институте механики сплошных сред УрО РАН.

В статьях представлены результаты фундаментальных и прикладных исследований, выполненных, в основном, в Институте физики твёрдого тела РАН и Институте механики сплошных сред УрО РАН. Эти работы касаются широкого круга проблем физики и структурного материаловедения твёрдых тел, квантовых жидкостей, жидких и твёрдых полимеров.

VIII Всероссийское научно-практическое совещание получило поддержку Российского фонда фундаментальных исследований и Администрации Пермского края

Материалы приводятся в авторской редакции.

ISBN 978-5-7691-2418-1

© ИМСС УрО РАН, 2015 г.  
© Авторы, 2015 г.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящий сборник включены избранные статьи, написанные участниками VIII Всероссийского научно-практического совещания «Актуальные проблемы физики конденсированного состояния» по материалам сделанных докладов. Указанное Совещание проходило 9–11 октября 2014 г. в Перми на базе Института механики сплошных сред Уральского отделения РАН.

Содержание подборки составляют результаты фундаментальных и прикладных исследований, выполненных, в основном, в Институте физики твёрдого тела РАН и Институте механики сплошных сред УрО РАН. Эти работы касаются широкого круга проблем физики и структурного материаловедения твёрдых тел, квантовых жидкостей, жидких и твёрдых полимеров.

В подавляющем большинстве публикуемые статьи являются русскоязычными препринтами работ, конечным предназначением которых является публикация в мировой печати, то есть, только в переводе на английский язык. Наш сборник даёт читателю возможность «здесь и сейчас» ознакомиться с сообщениями об исследованиях международного уровня, изложенными на языке оригинала, что безусловно повышает точность передачи информации о проделанной работе и позволяет вникнуть во все детали постановок задач, их решения и анализа полученных результатов.

Издание может представлять интерес для научных работников, а также студентов и аспирантов.

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
<i>Антонов В.Е., Баженов А.В., Башкин И.О., Зорина Л.В., Колесников А.И., Хасанов С.С., Федотов В.К., Фурсова Т.Н., Штейнман Э.А.</i> Новые углеводороды высокого давления	5
<i>Шикунов С.Л., Курлов В.Н.</i> Новые подходы к получению керамических материалов и покрытий на основе карбида кремния	19
<i>Шикунова И.А., Курлов В.Н., Стрюков Д.О., Лощенов В.Б.</i> Новые медицинские лазерно-волоконные приборы и инструменты на основе профилированных кристаллов сапфира	31
<i>Страумал Б.Б., Соваж Г., Валиев Р.З., Страумал А.Б., Мазилкин А.А., Гусак А.М.</i> Границы зёрен в сильно деформированных сплавах Al-Zn	47
<i>Горнакова А.С., Колесникова К.И., Прокофьев С.И., Страумал Б.Б.</i> Зернограничные прослойки второй твёрдой фазы в сплавах титана	64
<i>Желтов В.В., Андрюшечкин Б.В., Жидомиров Г.М., Ельцов К.Н.</i> Латеральное взаимодействие атомов галогена на поверхности Au(111) при низкой степени покрытия	70
<i>Ляпунова Е.А., Лунегов И.В., Уваров С.В., Наймарк О.Б.</i> Структурные особенности композита оксид циркония/многостенные углеродные нанотрубки	83
<i>Левченко А.А., Абдурахимов Л.В., Бражников М.Ю., Лихтер А.М., Ремизов И.А.</i> Формирование низкочастотных гармоник на поверхности жидкого водорода и гелия	91
<i>Балашою М.А., Лебедев В.Т., Бика И., Райхер Ю.Л.</i> Исследование методом малоуглового рассеяния нейтронов магнитных эластомеров диметилсилоксана, синтезированных в магнитном поле	106
<i>Русаков В.В., Райхер Ю.Л., Броуновское движение в жидкостях со сложной реологией</i>	116

# НОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Антонов В.Е., Баженов А.В., Башкин И.О., Зорина Л.В., Колесников А.И.,  
Хасанов С.С., Федотов В.К., Фурсова Т.Н., Штейнман Э.А.

*Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка*  
e-mail: [antonov@issp.ac.ru](mailto:antonov@issp.ac.ru)

## 1. Введение

Разработанные в ИФТТ РАН методики синтеза гидридов в атмосфере газообразного водорода при давлениях до 9 ГПа и температурах до 800°C с последующей закалкой образцов под давлением до 80 К позволяют получать относительно большие однофазные и гомогенные образцы новых гидридов с минимальным количеством дефектов и сохранять их для последующего исследования в метастабильном состоянии при атмосферном давлении [1, 2]. Количество вещества, синтезируемое в одном эксперименте, составляет от 30 до 500 мм<sup>3</sup> в зависимости от давления, что достаточно для проведения измерений большинством имеющихся физических методов.

В докладе были рассмотрены наиболее интересные результаты применения этих методик для насыщения водородом различных форм углерода — графита, фуллерита C<sub>60</sub>, углеродных нановолокон и нанотрубок. В частности, синтезирован гидрофуллерит C<sub>60</sub>H<sub>60</sub> [3, 4], тогда как другие методы дают составы не выше C<sub>60</sub>H<sub>36</sub>. У гидрофуллерита C<sub>60</sub>H<sub>24</sub> обнаружен ферромагнетизм при комнатной температуре [2]. На базе углеродных нановолокон и нанотрубок получены новые соединения с составами до CH<sub>0.88</sub>, устойчивые в вакууме при температурах до 450°C [5]. Синтезировано также новое соединение с составом, близким к CH, на основе графита [6]. Соединение представляет собой кристалл из гофрированных слоев графана в chair-конформации, перпендикулярных гексагональной оси исходного графита. Образование такого кристаллического графана сопровождается увеличением расстояния между слоями графита на 42% — от 3.36 до 4.77 Å.

В настоящей статье представлена часть доклада, касающаяся синтеза при высоких давлениях водорода и последующего изучения гидрофуллеритов C<sub>60</sub>H<sub>x</sub>. В основном, это краткий обзор уже опубликованных данных, но некоторые результаты (рис. 2, 6 и 7) публикуются впервые.

## 2. Растворимость водорода в кристаллическом фуллерите C<sub>60</sub> при высоких давлениях

В качестве исходного материала для гидрирования использовался порошок C<sub>60</sub> чистотой 99.99% по отношению к C<sub>70</sub>, полученный из фуллереносодержащей сажи

стандартным методом [7, 8] и затем превращенный в поликристалл путем сублимации в откачанной кварцевой ампуле при 600–650°C. Насыщение фуллерита водородом проводилось при давлениях 0.6–9 ГПа и температурах 350–500°C в квазигидростатических камерах высокого давления типа «Тороид» [9]. Навеска фуллерита массой порядка 100 мг помещалась в герметичную медную или свинцовую ампулу вместе с порошком  $\text{AlH}_3$ , отделенным от фуллерита тонкой палладиевой фольгой и использовавшимся в качестве внутреннего источника молекулярного водорода (подробнее методика описана в работе [2]). По завершении гидрирования, продолжавшегося от нескольких часов до нескольких суток, камеру высокого давления резко (за 10–20 сек) охлаждали до комнатной температуры, затем — медленнее — до температуры жидкого азота, после чего снижали давление до атмосферного, извлекали образец и далее хранили его в жидком азоте вплоть до начала измерений.

От полученного образца отбирали порции по несколько миллиграммов для определения содержания водорода, исследования методами рентгеновской дифракции и ИК спектроскопии. Содержание водорода определялось в две стадии. Сначала образец отогревали от температуры кипения азота до комнатной в предварительно откачанной емкости известного объема и оценивали количество выделившегося водорода по его давлению. Водорода выделялось не много, порядка атомного отношения  $\text{H}/\text{C}_{60} = 3$ . При комнатной температуре выделение полностью прекращалось менее чем через 1 час, и потеря водорода при хранении образцов при нормальных условиях не наблюдалось в течение нескольких лет. В дальнейшем, если не оговорено особо, речь пойдет только о результатах исследования образцов, предварительно отогретых до комнатной температуры. Количество водорода в этих образцах определяли с относительной погрешностью 5%, сжигая навеску около 2 мг в токе кислорода при 1400°C и взвешивая продукты горения,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ .

Как кинетика гидрирования, так и достигнутый состав по водороду у образцов  $\text{C}_{60}\text{H}_x$ , полученных в одинаковых условиях, сильно менялись от опыта к опыту, поэтому построить барические зависимости равновесной концентрации водорода в фуллерите при температурах от 350 до 500°C нам не удалось. Можно лишь утверждать, что с увеличением давления водорода от 0.6 до 5 ГПа его содержание в образцах  $\text{C}_{60}\text{H}_x$  возрастало от  $x \approx 24$  до  $x \approx 60$  [3, 4]. Исходный фуллерит  $\text{C}_{60}$  имел черный цвет, образцы  $\text{C}_{60}\text{H}_x$  с  $x = 24$  были желтоватыми или коричневатыми, а образцы с  $x \geq 36$  были бесцветными и прозрачными.

При нормальных условиях фуллерит имеет ГЦК решетку из молекул  $\text{C}_{60}$  [10]. В гидрофуллеритах «молекулы»  $\text{C}_{60}\text{H}_x$  образуют либо ГЦК, либо ОЦК решетку. Например,

гидрофуллерит  $C_{60}H_{36}$ , синтезированный в работе [11], имел ГЦК решетку, а в работе [12] — ОЦК. Из 12 образцов  $C_{60}H_x$  с составами от  $x = 24$  до  $x = 32$ , полученных в [2] выдержкой порошка  $C_{60}$  в течение 24 час при  $T = 350^\circ C$  и давлениях водорода от 0.6 до 3 ГПа, примерно половина имела ГЦК решетку, а другая половина — ОЦК. Зависимости структуры от условий синтеза не наблюдалось. Типичные рентгенограммы исходного  $C_{60}$  и гидрофуллеритов с ГЦК и ОЦК структурами приведены на рисунке 1.

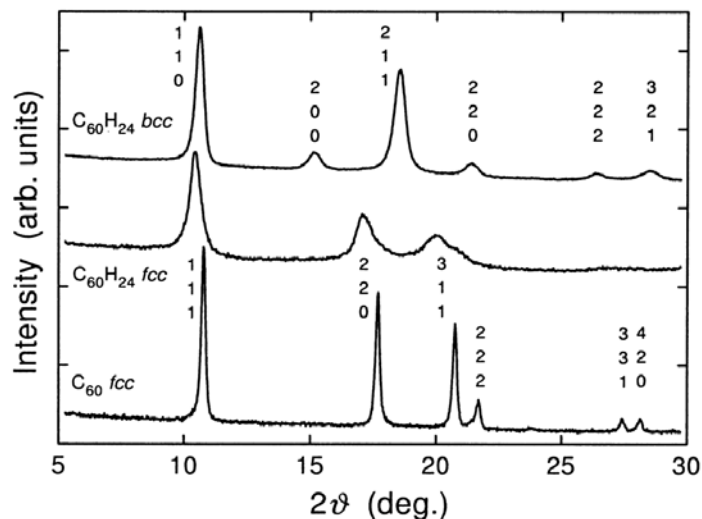


Рис. 1. (результаты работы [2]). Порошковые дифрактограммы исходного фуллерита  $C_{60}$  с ГЦК структурой и гидрофуллеритов  $C_{60}H_{24}$  с ГЦК и ОЦК структурами. Образцы гидрофуллеритов были синтезированы при выдержке в течение 24 час при давлении водорода 0.6 ГПа и температуре  $350^\circ C$ , а затем одни сутки находились при нормальных условиях. Дифрактограммы получены при комнатной температуре на дифрактометре SIEMENS D500 с использованием монохроматизированного излучения  $CuK_{\alpha 1}$ .

У гидрофуллеритов  $C_{60}H_x$  с  $x > 36$ , полученных при давлениях водорода выше 3 ГПа, увеличение времени синтеза приводило к переходу из ГЦК в ОЦК структуру без заметного изменения состава образцов по водороду. На рисунке 2 представлены концентрационные зависимости удельного объема ГЦК и ОЦК гидрофуллеритов. Видно, что при  $x > 36$  объем ОЦК образцов практически перестает меняться. Меньший удельный объем ОЦК фазы повышает ее термодинамическую устойчивость относительно ГЦК фазы за счет уменьшения члена  $PV$  в энергии Гиббса системы  $C_{60}-H_2$ . Возможно, в этом состоит основная причина наблюдаемого ГЦК→ОЦК перехода в гидрофуллеритах при высоких давлениях.

Температура  $500^\circ C$  близка к верхнему пределу термической устойчивости гидрофуллеритов. Гидрирование  $C_{60}$  в течение 1–3 час при температурах  $550^\circ C$  и  $600^\circ C$  приводит к получению неоднородных образцов, в которых присутствуют две ГЦК фазы

с меньшими параметрами решетки. После обработки при 700°C в течение 1 ч рефлексы кристаллической решетки практически исчезают, а при 800°C в течение 1 ч образец полностью переходит в нанокристаллическое состояние с ближним порядком графита.

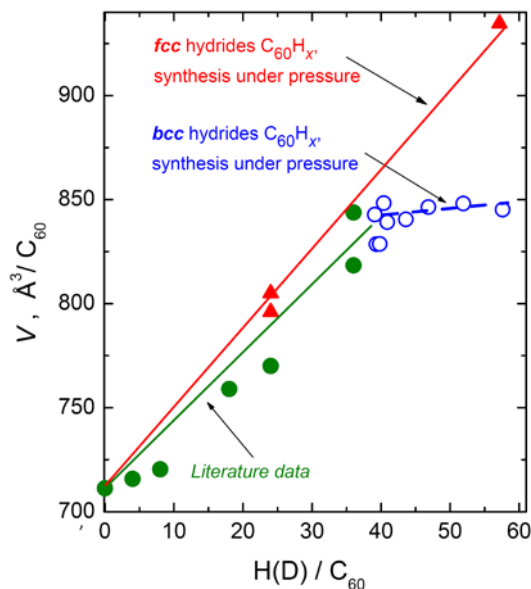


Рис. 2. Удельные объемы гидрофуллеритов  $C_{60}H_x$  и  $C_{60}D_x$  как функция среднего состава по водороду. Для синтеза дейтерированных образцов использовался  $AID_3$ . В пределах экспериментальной погрешности удельный объем гидрофуллеритов не менялся при замене протия на дейтерий.

### 3. Два состояния водорода в гидрофуллеритах

Отличия в состояниях водорода, улетающего и остающегося в закаленных образцах гидрофуллерита после их нагрева до комнатной температуры, были установлены с помощью неупругого рассеяния нейтронов (НРН). В работе [13] образец  $C_{60}H_x$ , синтезированный при  $P = 0.6$  ГПа и  $T = 350^\circ\text{C}$ , был исследован при 85 К на нейтронном спектрометре KDSOG-M в ОИЯИ (г. Дубна) сначала в закаленном виде, а затем — после отогрева и выдержки (отжига) при 300 К в течение 35 час. Отжиг уменьшил содержание водорода в образце на  $H/C_{60} = 2.8 \pm 0.2$ . Отожженный образец имел состав  $H/C_{60} = 23.5 \pm 2.5$ . Рентген-дифракционное исследование при  $T = 85$  К показало, что у закаленного образца была ОЦК решетка с параметром  $a = 12.00 \text{ \AA}$ , и этот параметр уменьшился до  $a = 11.72 \text{ \AA}$  после отжига при 300 К.

Полное сечение рассеяния нейтронов у водорода намного больше, чем у углерода ( $\sigma^H = 82.02$  барн,  $\sigma^C = 5.551$  барн [14]), поэтому НРН спектры гидрофуллеритов, в основном, определяются рассеянием на атомах водорода. В связи с этим, приведенная на рисунке 3



разность НРН спектров, измеренных на образце гидрофуллерита до и после его отжига при 300 К, представляет собой спектр водорода, присутствовавшего в закаленном образце и удаленного отжигом. Видно, что разностный спектр имеет низкую интенсивность при энергиях в области межмолекулярных колебаний фуллерита при  $\omega < 4$  МэВ и в области изгибных колебаний С-Н связи в углеводородах при  $\omega > 100$  МэВ. Это означает, что «избыточный» водород не был химически связан с молекулами  $C_{60}$ .

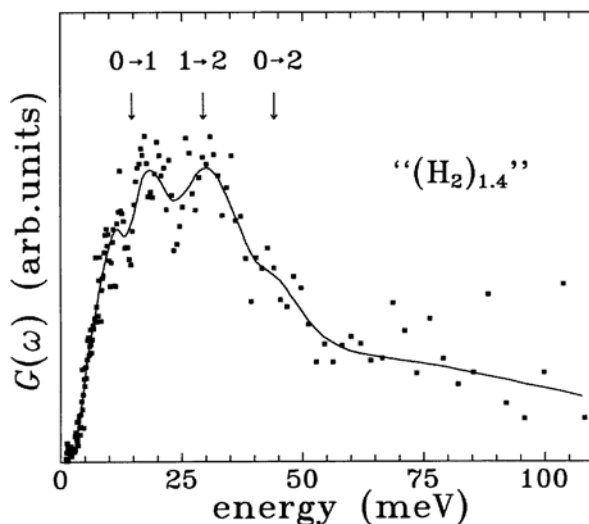


Рис. 3. (результаты работы [13]). Разность между спектрами обобщенной плотности колебательных состояний  $G(\omega)$  для закаленного до 77 К образца  $C_{60}H_x$  до после и 35-ти часового отжига при 300 К, приведшего к уменьшению содержания водорода на  $H/C_{60} \approx 2.8$ , что составляет 1.4 молекулы  $H_2$  на молекулу  $C_{60}$ . Стрелками показаны положения ротационных переходов в свободной молекуле  $H_2$ . Измерения проведены при 85 К на нейтронном спектрометре KDSOG-M в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ, г. Дубна.

Вероятнее всего, этот «избыточный» водород был в форме молекул  $H_2$  и занимал междоузлия в ОЦК решетке гидрофуллерита. Такой вывод был сделан в [13] на основании наличия пиков вблизи 12, 18, 30 и 45 МэВ в приведенном на рисунке 3 разностном НРН спектре и энергиями переходов в спектре ротационных колебаний свободной молекулы  $H_2$  [15] (вертикальные стрелки на рис. 3).

Положения экспериментальных пиков 30 и 45 МэВ согласуются с энергиями  $\Delta E_{1 \rightarrow 2} = 29.4$  МэВ и  $\Delta E_{0 \rightarrow 2} = 44.1$  МэВ для молекулярного водорода. Низкая интенсивность пика 25 МэВ обусловлена тем, что он соответствует переходу между ротационными состояниями в молекулах пара-водорода, которые рассеивают нейтроны когерентно [15]. Средняя энергия пиков 12 и 18 МэВ равна 15 МэВ, что близко к значению  $\Delta E_{0 \rightarrow 1} = 14.7$  МэВ для пара-орто перехода в свободных молекулах  $H_2$ . Появление этих двух пиков можно

приписать расщеплению пика ( $0 \rightarrow 1$ ) вследствие взаимодействия молекул  $H_2$ , расположенных в междоузлиях ОЦК структуры гидрофуллерита, с ближайшими молекулами  $C_{60}H_x$ . Похожее расщепление пика ( $0 \rightarrow 1$ ) на пару пиков при энергиях 12.5 и 18 МэВ наблюдалось ранее в НРН спектрах молекул  $H_2$  в аморфном углероде [16,17].

В НРН спектрах закаленного и отожженного образцов гидрофуллерена имелся широкий и интенсивный пик при  $155 \text{ МэВ} = 1250 \text{ см}^{-1}$ , наличие и положение которого характерно для изгибных колебаний в гидрофуллеритах с химически связанным водородом, изученных более подробно и с более высоким разрешением методами ИК спектроскопии (см. [4] и приведенные в ней ссылки на другие работы). Резонно поэтому считать, что именно химически связанный водород сохранился в гидрофуллерите после отогрева образца до 300 К.

Гидрофуллериты с химически связанным водородом и составами вплоть до  $C_{60}H_{60}$  были изучены при комнатной температуре с помощью ИК спектроскопии в работе [4]. Используя фурье-спектрометр IFS-113v, спектры пропускания порошковых образцов  $C_{60}H_x$  с  $x = 36, 42, 48$  и  $60$  и, для сравнения, спектр исходного фуллерита  $C_{60}$  были измерены в диапазоне  $400 \leq \nu \leq 5000 \text{ см}^{-1}$  (62–620 МэВ) с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$  (0.5 МэВ). Полученные спектры пропускания  $T(\nu)$  были затем преобразованы в спектры поглощения  $A(\nu)$  по формуле  $A = -\ln(T)$ . Эти спектры с вычтенной монотонной базовой линией, определяемой рассеянием света на частицах порошков, показаны на рисунке 4.

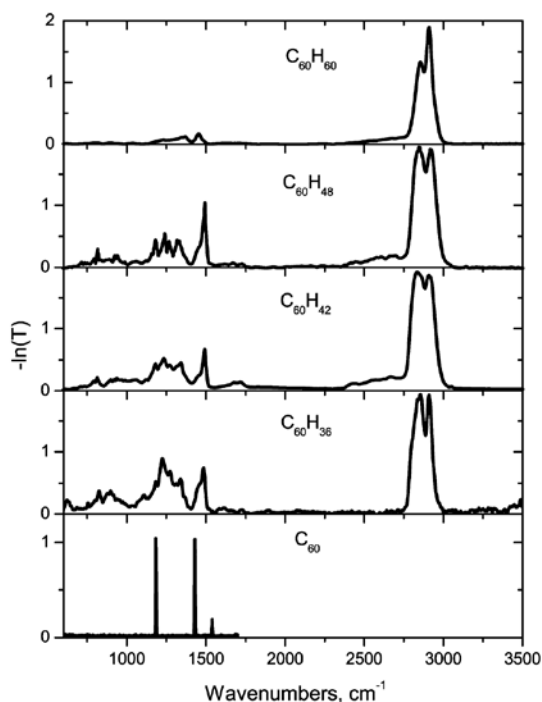


Рис. 4. (результаты работы [4]). Нормированные оптические спектры поглощения при комнатной температуре для фуллерита  $C_{60}$  и гидрофуллеритов  $C_{60}H_x$  с  $x = 36, 42, 48$  и  $60$  с ОЦК структурой.

В спектральном диапазоне 3000–5000  $\text{см}^{-1}$  линии поглощения не наблюдались. В согласии с квантовохимическими расчетами для  $\text{C}_{60}\text{H}_{36}$ , зоны деформационных (изгибных) и валентных (растягивающих) колебаний С–Н связей в гидрофуллеритах с  $x \geq 36$  расположены вблизи  $\nu = 1450 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu = 2900 \text{ см}^{-1}$ . Из-за понижения молекулярной симметрии и наличия различных изомеров у гидрофуллеритов с  $x = 36, 42$  и  $48$  больше ИК-активных мод, чем у фуллерита  $\text{C}_{60}$ . Как видно из рис. 4, количество ИК-активных мод вновь понижается у  $\text{C}_{60}\text{H}_{60}$ . Это указывает на более высокую симметрию молекулы  $\text{C}_{60}\text{H}_x$  с  $x = 60$ , чем у молекул с  $x = 36, 42$  и  $48$ .

Таким образом, в образцах гидрофуллерита, синтезированных при высоких давлениях, водород находится в двух состояниях. Основная часть водорода химически связана с молекулами  $\text{C}_{60}$ , тогда как небольшое его количество, порядка  $1.4 \text{ H}_2 / \text{C}_{60}$ , проникает в образец в виде молекул  $\text{H}_2$  и занимает междоузлия в ОЦК решетке, построенной из молекул  $\text{C}_{60}\text{H}_x$ . Межузельный водород не образует прочных химических связей с молекулами  $\text{C}_{60}\text{H}_x$  и уходит из образцов при нагреве до комнатной температуры.

#### 4. Магнитное упорядочение в гидрофуллерите $\text{C}_{60}\text{H}_{24}$

В то время как чистый фуллерит  $\text{C}_{60}$  является диамагнетиком [19], гидрофуллерит  $\text{C}_{60}\text{H}_{36}$  с ОЦК структурой, полученный восстановлением  $\text{C}_{60}$  в расплаве 9,10-дигидроантрасена, обнаружил ферромагнитное поведение при комнатной температуре [11]. Правда, его намагниченность составила лишь  $\sigma_{\text{max}} \approx 0.005 \mu_{\text{B}}/\text{C}_{60}$  в поле  $H = 10 \text{ кОе}$ , и нельзя было исключить, что она вызвана ферромагнитными примесями.

Как уже отмечалось ранее (раздел 2), в работе [2] при давлениях водорода от 0.6 до 3 ГПа и температуре  $350^\circ\text{C}$  было получено 12 образцов  $\text{C}_{60}\text{H}_x$  с составами от  $x = 24$  до  $x = 32$ . Примерно половина из этих образцов имела ГЦК решетку, другая половина — ОЦК, и все они вели себя как ферромагнетики с точкой Кюри много выше 300 К. А именно, зависимости намагниченности  $\sigma(H)$ , измеренные в процессе изменения магнитного поля  $H$  в пределах от  $-10$  до  $+10 \text{ кЭ}$  имели хорошо выраженный гистерезис с коэрцитивной силой около 100 Э, причём ни коэрцитивная сила, ни величина намагниченности в максимальном поле в пределах ошибки измерения не изменялись при увеличении температуры измерения от 80 до 300 К.

В то же время, величина намагниченности сильно менялась от образца к образцу. Большинство образцов имели  $\sigma_{\text{max}} \approx 0.001\text{--}0.003 \mu_{\text{B}}/\text{C}_{60}$  при  $H = 10 \text{ кЭ}$ , т.е., даже меньше, чем гидрофуллерит в работе [11]. Два образца, однако, имели  $\sigma_{\text{max}} \approx 0.046$  и  $0.054 \mu_{\text{B}}/\text{C}_{60}$ , а у одного образца намагниченность достигала  $\sigma_{\text{max}} = 0.16 \mu_{\text{B}}/\text{C}_{60}$ .

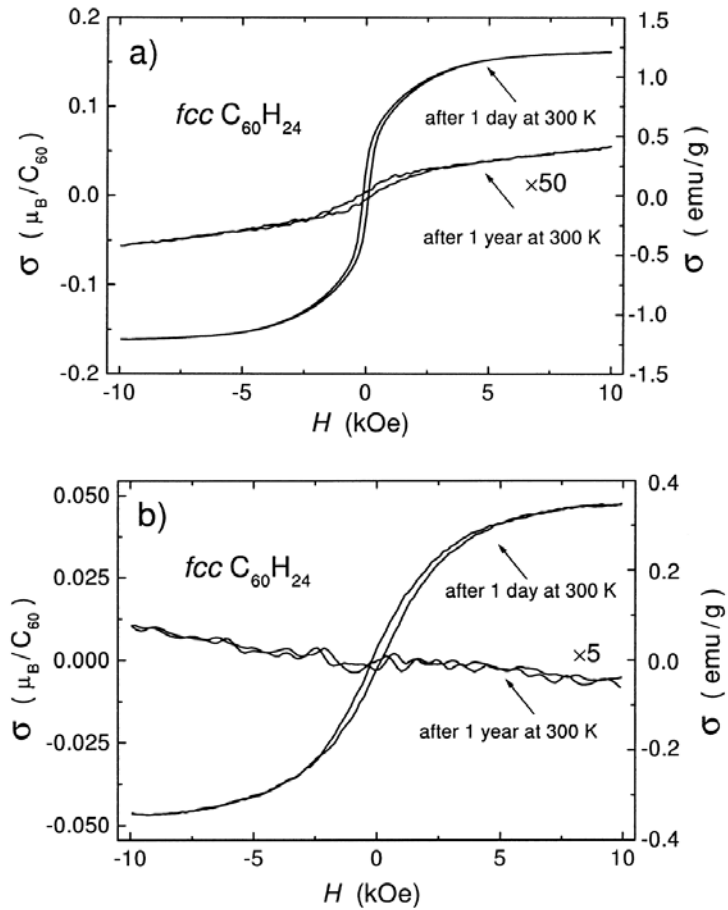


Рис. 5. (результаты работы [2]). Намагниченность  $\sigma$  как функция магнитного поля  $H$  при комнатной температуре для двух образцов  $C_{60}H_{24}$  с ГЦК структурой, синтезированных при  $P_{H_2} = 0.6$  ГПа и  $T = 350^\circ\text{C}$  и затем выдержанных при нормальных условиях в течение 1 суток и 1 года.

Все три образца с максимальными значениями намагниченности были синтезированы при давлении водорода 0.6 ГПа и температуре  $350^\circ\text{C}$  и имели ГЦК структуру и составы, близкие к  $C_{60}H_{24}$ . Зависимости  $\sigma(H)$  для двух образцов с максимальными значениями намагниченности показаны на рисунке 5. Концентрации металлических примесей в образце с максимальным значением намагниченности приведены в таблице 1.

Таблица 1

Концентрация примесей в образце  $C_{60}H_{24}$  с  $\sigma_{\text{max}} = 0.16 \mu_B/C_{60}$  по результатам атомно-эмиссионного анализа. Порог чувствительности 0.001 вес.%.

Металл	Fe	Co	Ni	Pd	Ga	Al	Cu
вес.%	0.01	–	0.002	0.01	–	0.005	0.1

Относительно большая величина  $\sigma_{\max} = 0.16 \mu_B/C_{60}$  образца  $C_{60}H_{24}$  в сочетании с результатами его химического анализа показывают, что ферромагнитное упорядочение является свойством гидрофуллерита, а не присутствующих в нем примесей. Например, чтобы создать наблюдаемую намагниченность, в образце должно было бы содержаться не менее 0.5 вес.% Fe со спонтанной намагниченностью  $\sigma_S = 2.2 \mu_B/\text{атом}$ , или 0.7 вес.% Co с  $\sigma_S = 1.7 \mu_B/\text{атом}$ , или 1.7 вес.% Ni с  $\sigma_S = 0.6 \mu_B/\text{атом}$ .

Рисунок 5 демонстрирует также еще одну интересную особенность изучавшихся гидрофуллеритов. Длительное хранение образцов с высокими значениями намагниченности при комнатной температуре приводит к сильному уменьшению  $\sigma_{\max}$  до величин порядка  $0.001 \mu_B/C_{60}$  (рис. 5a) и далее к диамагнитному поведению намагниченности (рис. 5b). При сколь угодно малой, но положительной величине  $\sigma_{\max}$ , как сама эта величина, так и величина коэрцитивной силы остаются независимыми от температуры в интервале от 80 до 300 К, при этом коэрцитивная сила сохраняет также и свое значение порядка 100 Э.

Наблюдаемое понижение и исчезновение спонтанной намагниченности дополнительно свидетельствует, что ферромагнетизм гидрофуллеритов не может быть приписан примесям ферромагнитных металлов, потому что такие примеси не могли бы исчезнуть из образцов при их хранении при комнатной температуре.

Наиболее правдоподобное объяснение эффекта [2] состоит в том, что синтезируемые образцы гидрофуллеритов были неоднородными, состояли из смеси диамагнитной фазы и ферромагнитной фазы с относительно высокой намагниченностью, и ферромагнитная фаза постепенно переходила в диамагнитную в процессе длительной выдержки образцов при комнатной температуре. В этом случае плохую воспроизводимость значений  $\sigma_{\max}$  у образцов, синтезированных при одинаковых условиях, можно отнести за счет различного количества ферромагнитной фазы, образовавшейся на некоторых промежуточных стадиях гидрирования.

Отметим в заключение, что гидрофуллериты — это первый пример ферромагнетика, состоящего только из углерода и водорода, Это также первый пример органического ферромагнетика с температурой Кюри, превышающей 16 К (таким значением  $T_C$  обладает соединение тетракис-диметиламиноэтилен TDAE- $C_{60}$  [20, 21] — тоже, кстати, материал на базе фуллерена).

## 5. Аморфный гидрофуллерит $C_{60}D_{92}$

Необычный результат дал один из экспериментов по синтезу дейтерозамещенных гидрофуллеритов. Вместе с 66 мг  $C_{60}$  в стандартную свинцовую ампулу в качестве источника

дейтерия поместили 135 мг  $\text{AlD}_3$ , последующее термическое разложение которого дало молекулярный дейтерий в количестве  $\text{D/C} = 2.2$ . Дейтерирование образца проводили при давлении 3 ГПа в 2 стадии: сначала была выдержка в течение 19 час при  $350^\circ\text{C}$ , а затем еще 6 час при  $450^\circ\text{C}$ . После этого камеру высокого давления охладили до температуры жидкого азота, снизили давление до атмосферного, извлекли свинцовую ампулу и отогрели ее до комнатной температуры.

При вскрытии ампулы в образовавшееся отверстие сразу начала с шипением вытекать пузырящаяся густая и липкая масса белого цвета. После того, как из нее перестал выделяться газ (предположительно, растворенный в ней, как и в твердых гидрофуллеритах, в виде молекул  $\text{H}_2$ ), масса стала бесцветной и прозрачной. Полученный таким образом полужидкий гидрофуллерит был исследован методами элементного анализа, рентгеновской дифракции и ИК спектроскопии.

Элементный анализ путем сжигания двух порций образца по 2 мг каждая в кислороде при  $1400^\circ\text{C}$  дал усредненный состав  $\text{D/C}_{60} = 91.8 \pm 1.1$ .

Для проведения рентгеновского анализа образец был нанесен тонким слоем на подложку из аморфного кремния и присыпан тонким порошком Al в качестве эталона. Полученная дифракционная картина и она же после вычитания гладкого фона приведены на рисунке 6. Как видно из рисунка, на дифрактограмме имеется широкий интенсивный пик

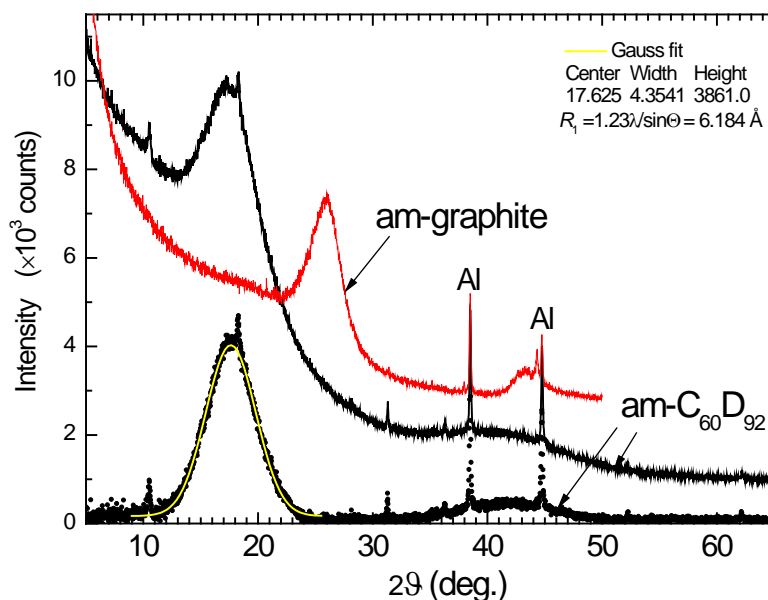


Рис. 6. Дифрактограммы аморфного  $\text{C}_{60}\text{H}_{92}$  (верхняя кривая – экспериментальная, нижняя – с вычтенным гладким фоном от подложки из аморфного кремния) и аморфного графита. Символами “Al” помечены две реперные линии от алюминиевого порошка, нанесенного на образец. Комнатная температура, дифрактометр SIEMENS D500, излучение  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ .

(гало) в области  $2\vartheta = 17.6^\circ$  и второе гало при  $2\vartheta \approx 42^\circ$ . Первый пик имеет симметричную форму и хорошо описывается гауссианом с центром при  $2\vartheta = 17.63^\circ$ . У аморфных веществ радиус  $R_1$  первой координационной сферы может быть оценен по положению первого гало из соотношения  $R_1 = 1.23 \cdot \lambda / \sin\vartheta$  (см., например, [22]). В случае аморфного  $C_{60}D_{92}$  эта формула дает  $R_1 = 6.18 \text{ \AA}$ , что близко к половине параметра решетки для ОЦК гидрофуллерита  $C_{60}D_{60}$ . Узкие пики, налагающиеся на дифрактограмму аморфного  $C_{60}D_{92}$  на углах  $2\vartheta < 40^\circ$ , соответствуют примеси кристаллического  $C_{60}D_x$  с ОЦК структурой и параметром решетки  $a = 11.91 \text{ \AA}$ . На рисунке 6 показана также дифрактограмма аморфного графита. Первое гало на этой дифрактограмме находится на угле  $2\vartheta \approx 26^\circ$ , что близко к положению рефлекса (002) у кристаллического графита и находится далеко от первого гало у аморфного  $C_{60}D_{92}$ . Сравнение с результатами для кристаллического  $C_{60}D_{60}$  и аморфного графита, таким образом, свидетельствует о сохранении молекул  $C_{60}D_x$  в аморфном  $C_{60}D_{92}$ .

На рисунке 7 представлен ИК спектр поглощения аморфного  $C_{60}D_{92}$ , нанесенного тонким слоем на монокристаллическую подложку, а также спектры кристаллических порошков  $C_{60}D_{60}$  и  $C_{60}H_{36}$ . В  $AlD_3$ , использовавшемся для получения молекулярного дейтерия при синтезе  $C_{60}D_{92}$  и  $C_{60}D_{60}$ , была примесь протия. В связи с этим, оба дейтерированных фуллерита также содержали примесь протия, что привело к появлению в их ИК спектрах дополнительных зон валентных колебаний C-H связи примерно в том же интервале энергий  $2800\text{--}2950 \text{ cm}^{-1}$ , что и у гидрофуллеритов без дейтерия (см. спектр для  $C_{60}H_{36}$  внизу рисунка 7 и спектры для гидрофуллеритов с более высоким содержанием водорода на рисунке 4). Зоны валентных колебаний C-D связи как в  $C_{60}D_{60}$ , так и в  $C_{60}D_{92}$  расположены в интервале  $2800\text{--}2950 \text{ cm}^{-1}$ .

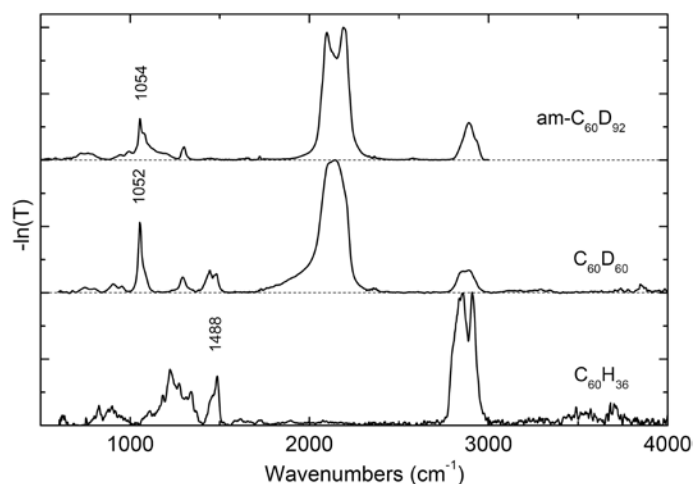


Рис. 7. ИК спектры поглощения при комнатной температуре для кристаллических гидрофуллеритов  $C_{60}H_{36}$  и  $C_{60}D_{60}$  с ОЦК структурой и для аморфного гидрофуллерита  $C_{60}D_{92}$ . Для  $C_{60}H_{36}$  приведен тот же спектр, что и на рисунке 4.

Как видно из рисунка 7, в низкоэнергетической части спектров  $C_{60}D_{60}$  и  $C_{60}D_{92}$  имеется намного меньше колебательных мод, чем у  $C_{60}H_{36}$ . На самом деле, этих мод у дейтерированных образцов еще меньше, чем на рисунке, поскольку пики при  $1052\text{--}1054\text{ см}^{-1}$  следует отнести к деформационным колебаниям связей С-Н, образованных примесными атомами протия (в спектре  $C_{60}H_{36}$  таким колебаниям отвечает пик при  $1488\text{ см}^{-1}$ ). Меньшее число колебательных мод указывает на более высокую симметрию молекул  $C_{60}D_x$  в  $C_{60}D_{60}$  и  $C_{60}D_{92}$ . Вывод о том, что гидрофуллерит является индивидуальным соединением (а не смесью различных углеводородов) и состоит из высокосимметричных молекул  $C_{60}D_x$  особенно информативен в случае  $C_{60}D_{92}$ , поскольку молекулы на базе фуллерита со столь большим числом химически связанных с ним атомов водорода пока не рассматривались даже теоретически.

## 6. Заключение

Описанное выше далеко не исчерпывает специфические свойства гидрофуллеритов высокого давления. Например, НРН исследование выявило полимеризацию молекул  $C_{60}H_{32}$  в гидрофуллерите, синтезированном при давлении водорода 3 ГПа и температуре  $350^\circ\text{C}$  [23] — в полной аналогии с чистым (без водорода) фуллеритом  $C_{60}$ , полимеризующимся при этой температуре при давлениях выше 0.7 ГПа [24]. Масс-спектрометрическое исследование показало, что полимеризация  $C_{60}H_{32}$  частично сохраняется даже при лазерной десорбции, и образующийся газ, в основном, состоит из димеров  $(C_{60}H_x)_2$ , а также тримеров  $(C_{60}H_x)_3$  и тетрамеров  $(C_{60}H_x)_4$ , быстро распадающихся на мономеры  $C_{60}H_x$  [25].

Изучение свойств гидрофуллеритов высокого давления зачастую оказывается полезным для самых разнообразных областей знания. Например, комбинация колебательных мод  $C_{60}H_{60}$  и гидрофуллерита с малым содержанием водорода позволяет объяснить вид эмиссионных и абсорбционных спектров у некоторых межзвездных и околозвездных облаков [4].

Вместе с тем, наиболее неожиданным результатом многолетних исследований стало не то, что удалось выяснить, а то, что осталось дискуссионным: как же устроена молекула  $C_{60}H_{60}$ ? Расчеты некоторых авторов показывают, что часть атомов водорода в такой молекуле должна находиться внутри углеродного каркаса с пониженной симметрией. Известны работы, согласно которым молекулы  $C_{36}H_x$  вообще теряют устойчивость при  $x > 36$  из-за сильных пространственных деформаций. Нам встретилась только одна теоретическая работа [26], результаты которой согласуются с ИК спектром  $C_{60}H_{60}$  [4],



указывающим на высокую симметрию молекул, из которых этот гидрофуллерит построен. В работе [26], опубликованной задолго до экспериментального получения  $C_{60}H_{60}$  [3, 4], предсказано, что молекула  $C_{60}H_{60}$  должна иметь симметрию  $I_h$  (группа икосаэдра с инверсией), аналогичную симметрии молекулы  $C_{60}$ . Что же касается высокосимметричных молекул, из которых образован обсуждавшийся в предыдущем разделе аморфный  $C_{60}D_{92}$ , то их строение — пока что полная загадка.

## Литература

1. Antonov V.E. // *J. Alloys and Compounds*. 2002. Vol. 330-332. P. 110-116.
2. Antonov V.E., Bashkin I.O., Khasanov S.S., Moravsky A.P., Morozov Yu.G., Shulga Yu.M., Ossipyan Yu.A., Ponyatovsky E.G. // *J. Alloys and Compounds*. 2002. Vol. 330-332. P. 365-368.
3. Meletov K.P., Bashkin I.O., Shestakov V.V., Tartakovskii I.I., Maksimov A.A., Arvanitidis J., Christofilos D., Kourouklis G.A. // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2008. Vol. 16. P. 325-328.
4. Bazhenov A.V., Fursova T.N., Bashkin I.O., Moravskii A.P., Shulga Yu.M. // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2008. Vol. 16. P. 579-587.
5. Башкин И.О., Антонов В.Е., Баженов А.В., Бдикин И.К., Борисенко Д.Н., Криничная Е.З., Моравский А.П., Харкунов А.И., Шульга Ю.М., Осипьян Ю.А., Понятовский Е.Г. // *Письма в ЖЭТФ*. 2004. Vol. 79. P. 280-285.
6. Bashkin I.O., Antonov V.E., Bazhenov A.V., Fursova T.N., Lukashev R.V., Sakharov M.K., Shulga Yu.M., Zavaritskaya V.A. // *High-pressure hydrogenation of graphite. Extended abstracts, 10 International Conference. "Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials ICHMS-2007"*. Sudak, Ukraine, 2007. P. 686-687.
7. Башкин И.О., Рашупкин В.И., Кобелев Н.П., Моравский А.П., Соифер Я.М., Понятовский Е.Г. // *Письма в ЖЭТФ*. 1994. Т. 59. С. 258-261.
8. Bashkin I.O., Rashchupkin V.I., Gurov A.F., Moravsky A.P., Rybchenko O.G., Koblelev N.P., Soifer Ya.M., Ponyatovsky E.G. // *J. Physics: Condens. Matter*. 1994. Vol. 6. P. 7491-7498.
9. Khvostantsev L.G., Slesarev V.N., Brazhkin V.V. // *High Pressure Research*. 2004. Vol. 24. P. 371-383.
10. Heiney P.A., Fisher J.E., McGhie A.R., Romanow W.J., Denenstien A.M., McCauley J.P., Jr., Smith A.B., III // *Physical Review Letters*. 1991. Vol. 66. P. 2911-2914.

11. Shulga Yu.M., Lobach A.S., Morozov Yu.G., Spector V.N., Ovchinnikov A.A. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 115-118.
12. Hall L.E., McKenzie D.R., Attalla M.I., Vassallo A.M., Davis R.L., Dunlop J.B., Cockayne D.J.H. // J. Physical Chemistry. 1993. Vol. 97. P. 5741-5744.
13. Kolesnikov A.I., Antonov V.E., Bashkin I.O., Grosse G., Moravsky A.P., Muzychka A.Yu., Ponyatovsky E.G., Wagner F.E. // J. Physics: Condens. Matter. 1997. Vol. 9. P. 2831-2838.
14. Sears V.F. // Neutron News. 1992. Vol. 3. P. 26-37.
15. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Наука, 1974.
16. Honeybone P.J.R., Newport R.J., Howells W.S., Tomkinson J., Bennington S.B., Revell P.J. // Chemical Physics Letters. 1991. Vol. 180. P. 145-148.
17. Howells W.S., Honeybone P.J.R., Newport R.J., Bennington S.B., Revell P.J. // Physica B. 1992. Vols. 180-181. P. 787-789.
18. Bini R., Ebenhoch J., Fanti M., Fowler P. W., Leach S., Orlandi G., Rüchardt Ch., Sandall J.P.B., Zerbetto F. // Chemical Physics. 1998. Vol. 232. P. 75-94.
19. Ramirez A.P., Haddon R.C., Zhou O., Fleming R.M., Zhang J., McClure S.M., Smalley R.E. // Science. 1994. Vol. 265. P. 84-86.
20. Allemand P.-M., Khemani K.C., Koch A., Wudl F., Holczer K., Donovan S., Grüner G., Thompson J.D. // Science. 1991. Vol. 253. P. 301-303.
21. Kambe T., Nagami Y., Oshima K. // Physical Review B. 2000. Vol. 61. P. R862-R865.
22. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей. М.: Высшая школа, 1971.
23. Kolesnikov A.I., Antonov V.E., Bashkin I.O., Li J.C., Moravsky A.P., Ponyatovsky E.G., Tomkinson J. // Physica B. 1999. Vols. 263-264. P. 436-438.
24. Bashkin I.O., Rashchupkin V.I., Gurov A.F., Moravsky A.P., Rybchenko O.G., Kobelev N.P., Soifer Ya.M., Ponyatovsky E.G. // J. Physics: Condens. Matter. 1994. Vol. 6. P. 7491-7498.
25. Vasil'ev Yu.V., Kotsiris S.G., Bashkin I.O., Antonov V.E., Moravsky A.P., Drewello T. // J. Physical Chemistry B. 2005. Vol. 109. P. 11875-11879.
26. Bakowies D., Thiel W. // Chemical Physics Letters. 1992. Vol. 192. P. 236-242.

# НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Шикунов С. Л., Курлов В. Н.

*Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка*

E-mail: [shikunov@issp.ac.ru](mailto:shikunov@issp.ac.ru)

Интерес к керамике и композитам на основе карбида кремния (SiC) обусловлен уникальным сочетанием физико-химических свойств этих материалов, которые определяются сохранением высокой конструкционной прочности в высокотемпературном диапазоне (1000÷1500°C), высокой износостойкостью и стойкостью к окислению, устойчивостью к радиационным воздействиям, высокой жаростойкостью и теплопроводностью, низким значением коэффициента линейного термического расширения, который позволяет керамике выдерживать термоциклические нагрузки, доступностью сырьевых материалов для производства керамики [1–3].

Изделия из карбидокремниевой керамики находят применение в оборудовании для нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, на предприятиях, производящих электротермическое оборудование, в атомной энергетике, судостроении, в металлургической, химической промышленности, а также в качестве элементов газотурбинных двигателей для увеличения эксплуатационных температур, ведущих к существенному повышению эффективности многих конструкций [3–5].

Наряду с технологическими сложностями получения (спекание порошка при высоких температурах при наличии и отсутствии связок и активирующих добавок, горячее прессование, реакционносвязанный и рекристаллизованный карбид кремния, силицированный графит и др. [5–9]) самих керамических материалов на основе SiC, одной из сложнейших задач является механическая обработка и изготовление деталей сложных форм из-за высокой твердости и хрупкости карбидокремниевой керамики. Этот фактор ограничивает ещё более широкое применение деталей из керамических материалов на основе SiC в машиностроении. Все традиционные методики получения готовых изделий сложной геометрической формы из керамики на основе SiC требуют последующей дорогостоящей механической обработки с использованием алмазного инструмента [10].

В ИФТТ РАН разработан, ряд новых подходов к получению керамических карбидокремниевых материалов и деталей из них, благодаря которым удалось преодолеть

трудности, связанные с получением изделий сложной геометрической формы из SiC керамики [11]. Метод получения керамических материалов на основе SiC путём реакционного спекания использует механизм взаимодействия расплава кремния с углеродом (процесс силицирования) в заранее спрессованной заготовке, для которой заданы состав (углерод, первичный карбид кремния и органическое связующее), геометрия и пористость [12]. Процесс реакционного спекания обеспечивает формирование контактов между зернами первичного SiC, заполнение пор и образование непрерывного поликристаллического каркаса из SiC. Химическая реакция расплава кремния и углерода, при которой образуется вторичный SiC, обеспечивает образование связей между зернами первичного SiC.

При разработке метода мы ставили перед собой задачу исключить из заготовки подвергаемой взаимодействию с расплавом кремния порошок первичного карбида кремния, который снижает механическую прочность заготовки, являясь абразивом изнашивает оборудование и оснастку, а также не позволяет производить механическую обработку спрессованной заготовки на обычных станках твердосплавным инструментом (сверление, токарная и фрезерная обработка, обработка на станках с ЧПУ). Таким образом, для прессования заготовок мы применяли только углеродные порошки различных фракций и органическое связующее.

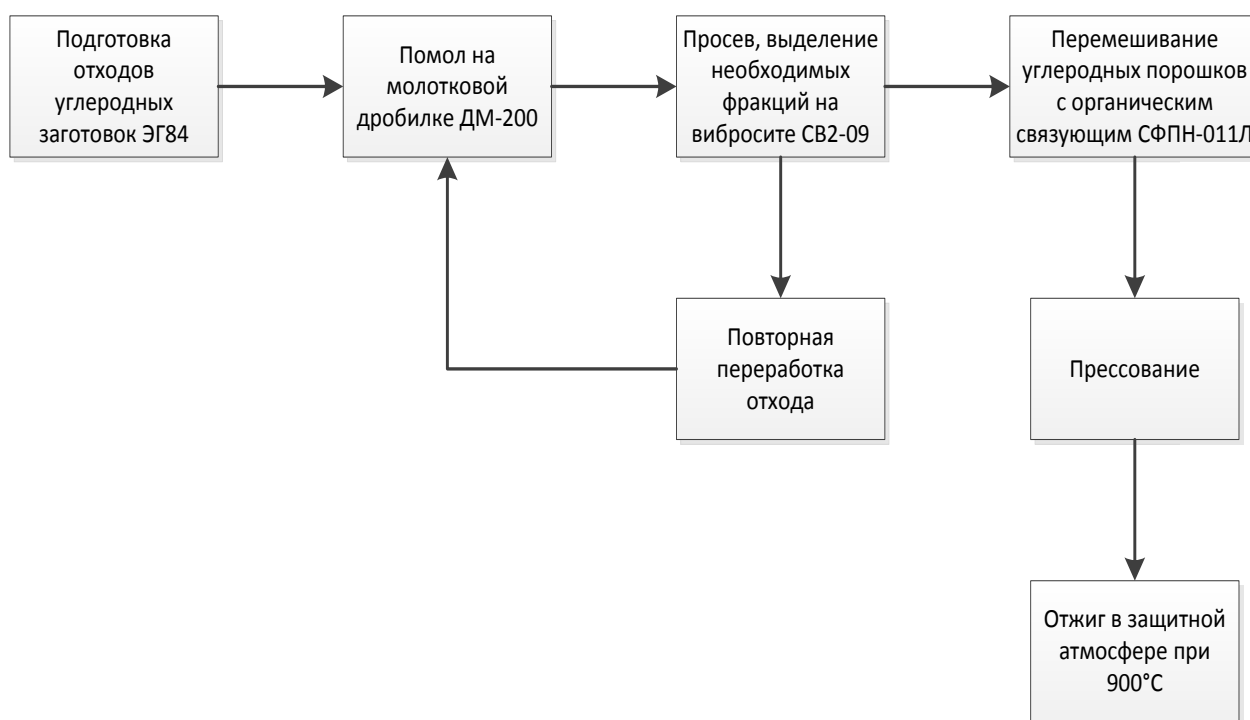


Рис. 1. Блок-схема процесса получения углеродных заготовок.

Для получения углеродных матриц использовались углеродные порошки, полученные помолом отходов графита марки ЭГ-84 (применяется при производстве щёток для электрических машин) на молотковой дробилке ДМ-200 и последующего просева на вибросите СВ2-09. Для подготовки шихты использовались в разных соотношениях порошки фракций: +0.063, +0.05, -0.05, в качестве связующего использовался пульвербакелит марки СФПН-011Л. Блок-схема процесса получения углеродных заготовок изображена на рисунке 1.

Варьируя соотношение порошков графита различных фракций, количество связующего и давление прессования, после карбонизации связующего (в защитной атмосфере при 900°C) получали графитовые заготовки плотностью от 0,9 г/см<sup>3</sup> до 1,46 г/см<sup>3</sup>. На рисунке 2 показана микроструктура углеродных заготовок различной плотности.

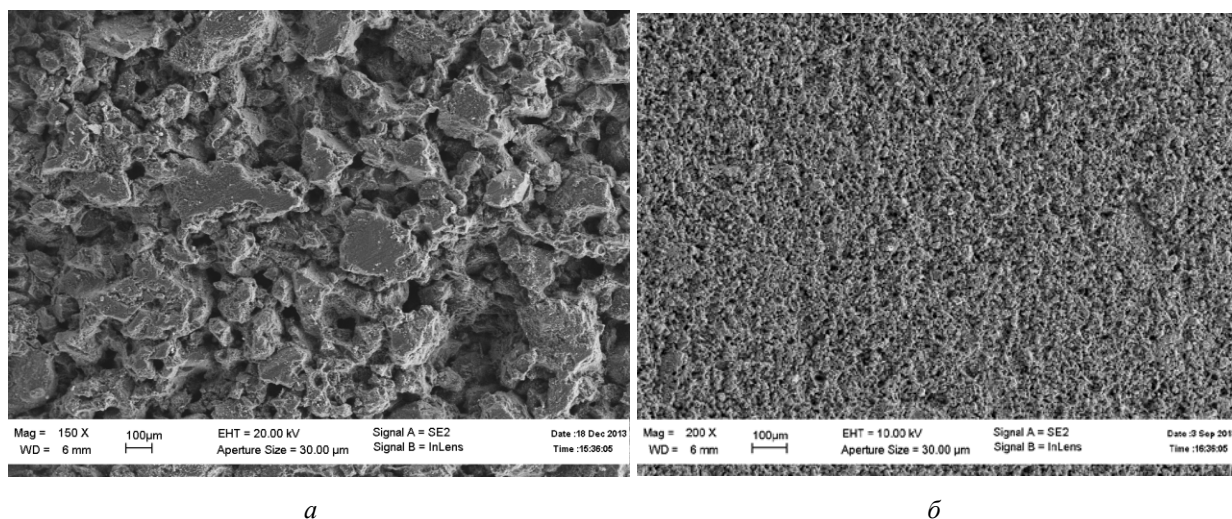
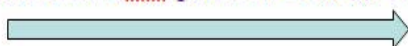


Рис. 2. Микроструктура углеродной заготовки плотностью: (а) 1.24 г/см<sup>3</sup>; (б) 0.93 г/см<sup>3</sup>.

Метод позволяет в широких пределах изменять фазовый состав (соотношение фаз SiC–C–Si) и структуру керамики в зависимости от требований, предъявляемых условиями эксплуатации конкретного изделия. После силицирования углеродных матриц получены материалы на основе SiC керамики плотностью от 2,32 г/см<sup>3</sup> для наиболее плотной (1,46 г/см<sup>3</sup>) графитовой заготовки до 3,1 г/см<sup>3</sup> для углеродной заготовки плотностью 0,9 г/см<sup>3</sup>. Изменение микроструктуры и фазового состава материалов в зависимости от плотности углеродной заготовки показано на рисунке 3.

Все получаемые таким способом углеродные заготовки обладают достаточной прочностью для их механической обработки на сверлильном, токарном, фрезерном, ЧПУ станках обычными твердосплавными инструментами, при использовании режимов обработки, применяемых к обычным низко- и среднеплотным графитам (см. рис. 4, слева).

Увеличение SiC фазы от 25% до 95%



$$\rho_{\text{VTЛ}} = 1,46 \text{ г/см}^3$$

$$\rho_{\text{SiC}} = 2,32 \text{ г/см}^3$$

$$\rho_{\text{VTЛ}} = 1,28 \text{ г/см}^3$$

$$\rho_{\text{SiC}} = 2,45 \text{ г/см}^3$$

$$\rho_{\text{VTЛ}} = 1,16 \text{ г/см}^3$$

$$\rho_{\text{SiC}} = 2,75 \text{ г/см}^3$$

$$\rho_{\text{VTЛ}} = 0,91 \text{ г/см}^3$$

$$\rho_{\text{SiC}} = 3,10 \text{ г/см}^3$$

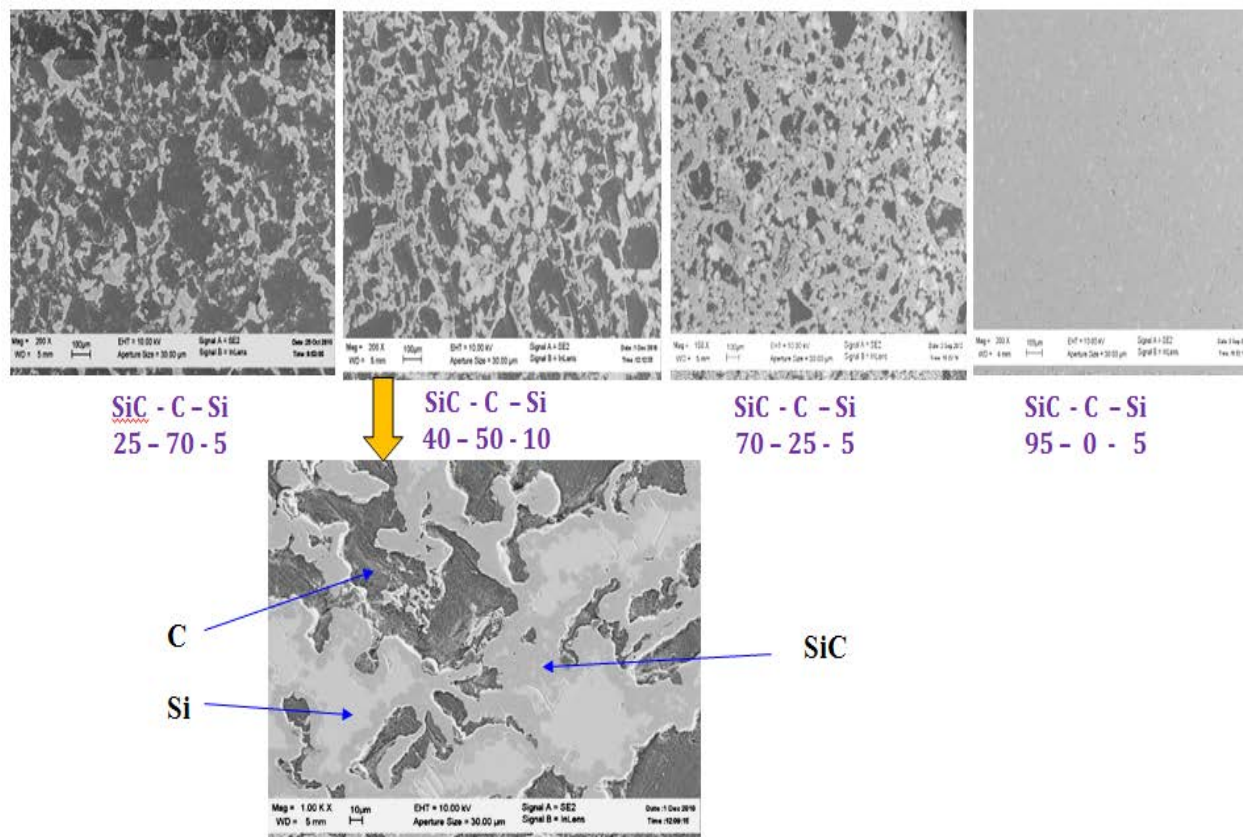


Рис. 3. Изменение фазового состава материалов в зависимости от плотности углеродных заготовок (от более плотных к менее плотным – слева направо).

Важно отметить, что после силицирования изменения размеров деталей составляют десятые доли процента, т.е. геометрическая форма деталей практически не изменяется. Таким образом, отсутствие усадок после взаимодействия с кремнием, позволяет создавать детали сложной геометрической формы, обрабатывая мягкую углеродную заготовку и после силицирования получить деталь из керамики на основе SiC с минимальным припуском на последующую финишную механическую обработку (см. рис. 4, справа).

Поскольку во всех полученных материалах в том или ином количестве содержатся остаточные углерод и кремний, то для повышения термо-окислительной стойкости деталей была разработана методика нанесения на их поверхность газоплотного покрытия из SiC. Методика основана на взаимодействии расплава и паров кремния с углеродом, получаемым



при термическом расщеплении молекул углеводорода вводимого непосредственно в тепловую зону вакуумной печи [13]. В зависимости от условий в зоне взаимодействия, парциального давления газа и времени проведения процесса можно в широких пределах менять толщину карбидокремниевого покрытия.



Рис. 4. Углеродные заготовки после механической обработки (слева) и соответствующие им карбидокремниевые заготовки после силицирования (справа).

На рисунке 5 показана микроструктура поперечного сечения композиционного материала SiC-C-Si с защитным покрытием из SiC, полученным высокотемпературным синтезом из газовой фазы.

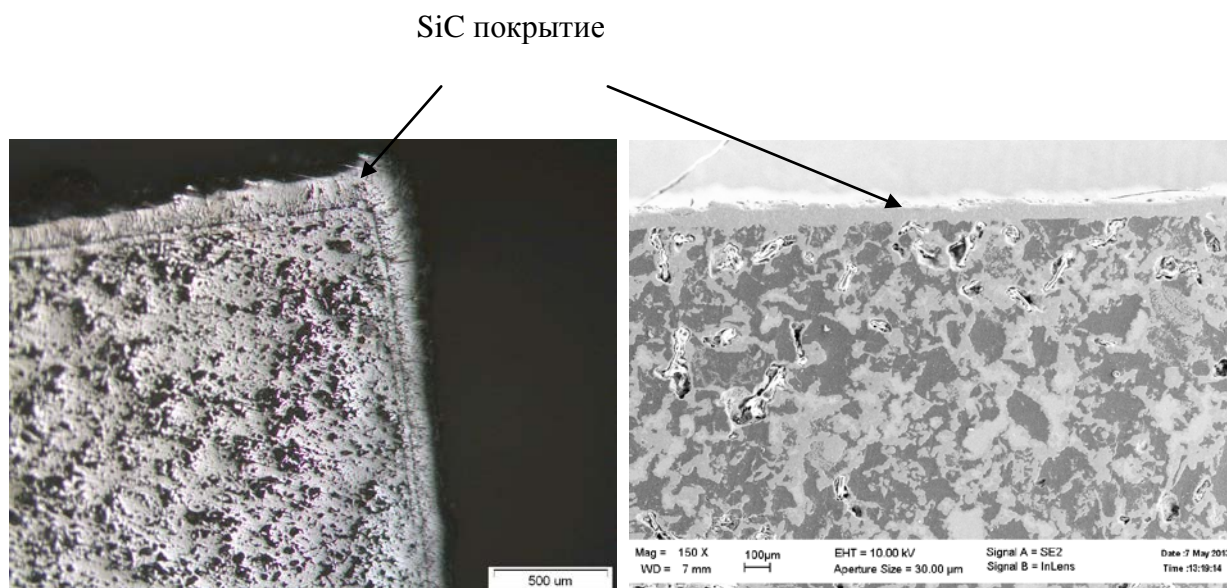


Рис. 5. Микроструктура поперечного сечения SiC:(C+Si)=50:50 композиционного материала с защитным покрытием из SiC. Слева – оптическая микроскопия, справа – SEM изображение.

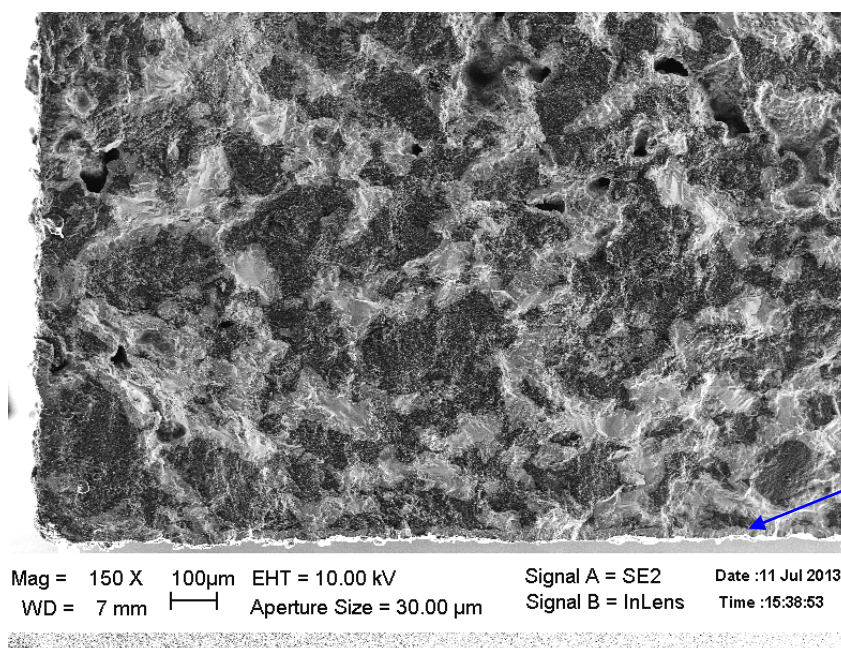
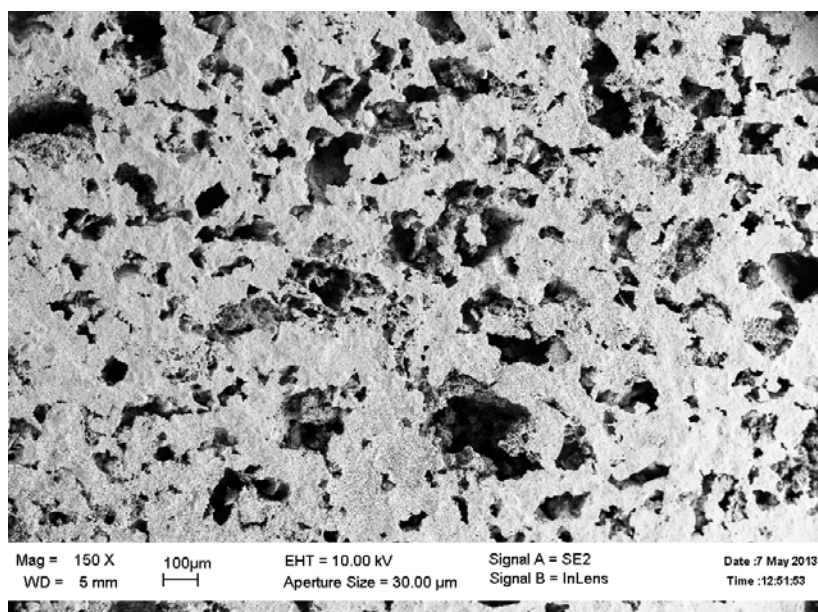
В отличие от CVD метода осаждения слоя карбида кремния с использованием различных прекурсоров (монометилсилан, метилтрихлорсилан, тетраметилсилан и др.) [14], разработанный нами высокотемпературный способ газофазного нанесения защитных SiC покрытий обладает рядом существенных преимуществ: (1) скорость нанесения покрытий превышает примерно на два порядка; (2) адгезия защитного покрытия с поверхностью керамики при использовании нашей методики существенно выше, так как процесс проводится при высокой температуре с участием углерода и кремния, находящихся непосредственно в керамической детали; простота и дешевизна нанесения покрытий.

Газоплотные защитные SiC покрытия существенно повышают термоокислительную стойкость керамических материалов SiC-C-Si. На рисунке 6 показана микроструктура образцов материала на основе карбида кремния после отжига при 1000°C на воздухе в течение 60 часов. Видно, что структура материала при отсутствии защитного покрытия сильно нарушена за счет выгорания углерода из керамики. Эффективность работы защитного покрытия также подтверждается результатами взвешивания образцов до и после отжига. Потеря веса детали без покрытия достигает 50%; вес детали с защитным покрытием при тех же условиях испытания не изменился.

Защитные антикоррозионные покрытия из карбида кремния позволяют углерод- и кремний содержащим материалам работать в условиях окислительных сред при температурах, превышающих 1500°C.



Сравнительные прочностные испытания на изгиб и сжатие при температурах 20°C и 1000°C показали, что полученные нами материалы плотностью более 3,0 г/см<sup>3</sup> по своим характеристикам превосходят реакционносвязанные SiC керамики и практически не уступают горячепрессованным SiC керамикам. На Рис. 7 приведены результаты испытаний и их сравнение с заявленными характеристиками реакционно-связанной SiC керамики Silcar (производства ТОККУУМ). Для материалов с содержанием SiC 50 % вес. приведено сравнение с материалом СГ-П 0,5 (производства НИИ Графит).



SiC покрытие

Рис. 6. Микроструктура SiC:(C+Si)=50:50 материала без покрытия (вверху) и с SiC покрытием толщиной 39 мкм (внизу) после отжига при 1000°C на воздухе в течение 60 часов.

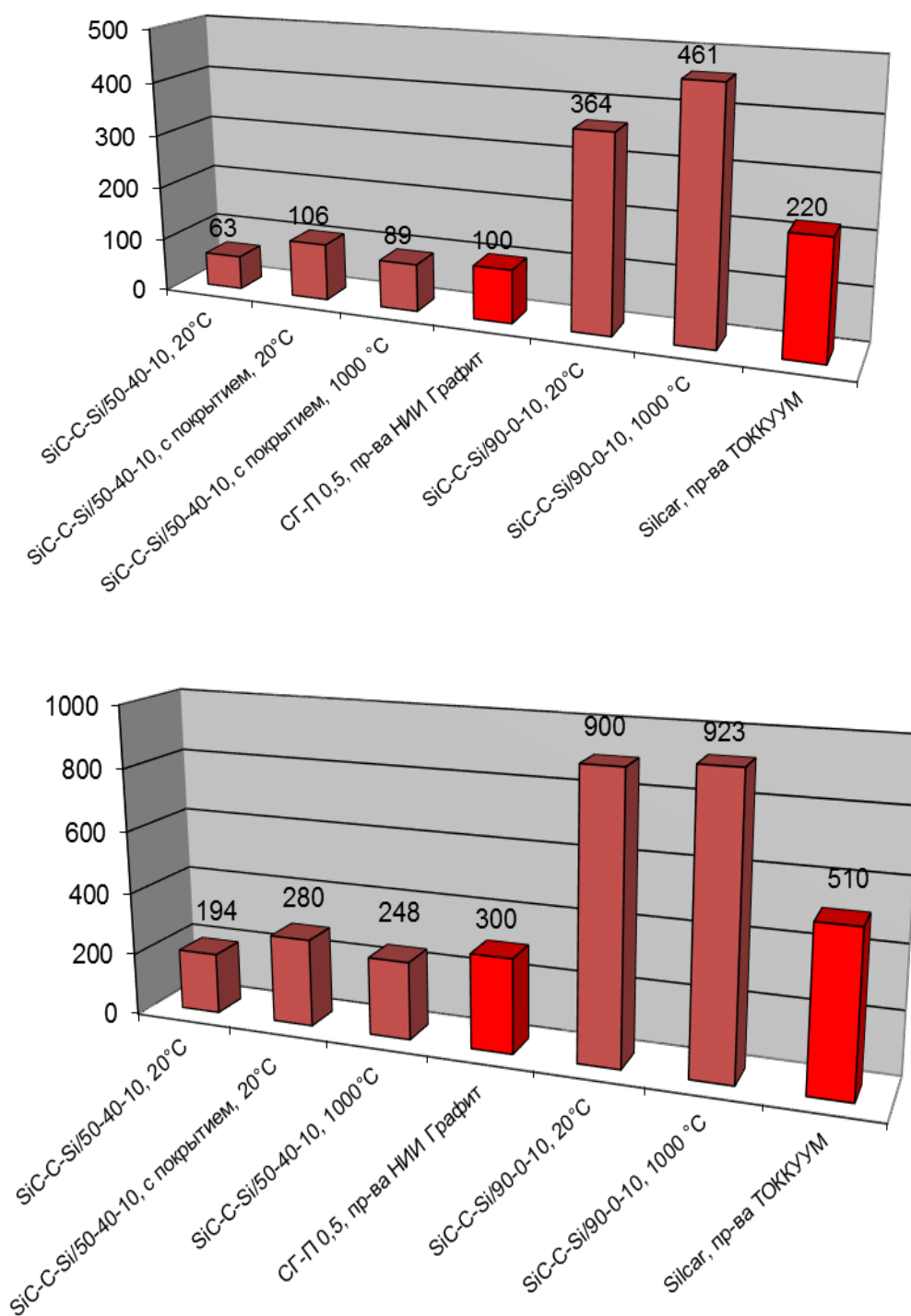


Рис. 7. Прочность (МПа) при изгибе (вверху) и сжатии (внизу) при температурах 20°C и 1000°C для различных типов керамических материалов на основе карбида кремния. Испытания проводились на 5 образцах материалов каждого типа, приведены средние значения прочности.

Существенным достоинством разработанной карбидокремниевой керамики в сочетании с защитными покрытиями является высокая стойкость к термоудару, которая значительно превосходит керамические изделия на основе карбида кремния, присутствующие в настоящее время на коммерческом рынке. Испытания керамических

материалов на основе SiC на термоударную прочность проводили путем быстрого охлаждения в холодной воде образцов, нагретых до температуры 1100°C (рис. 8). На части образцов из высокоплотной керамики (содержание SiC > 85%) появились трещины после 15-20 циклов. Керамические образцы из SiC:(C+Si)=50:50 с SiC покрытием выдержали 25 циклов без каких-либо изменений.

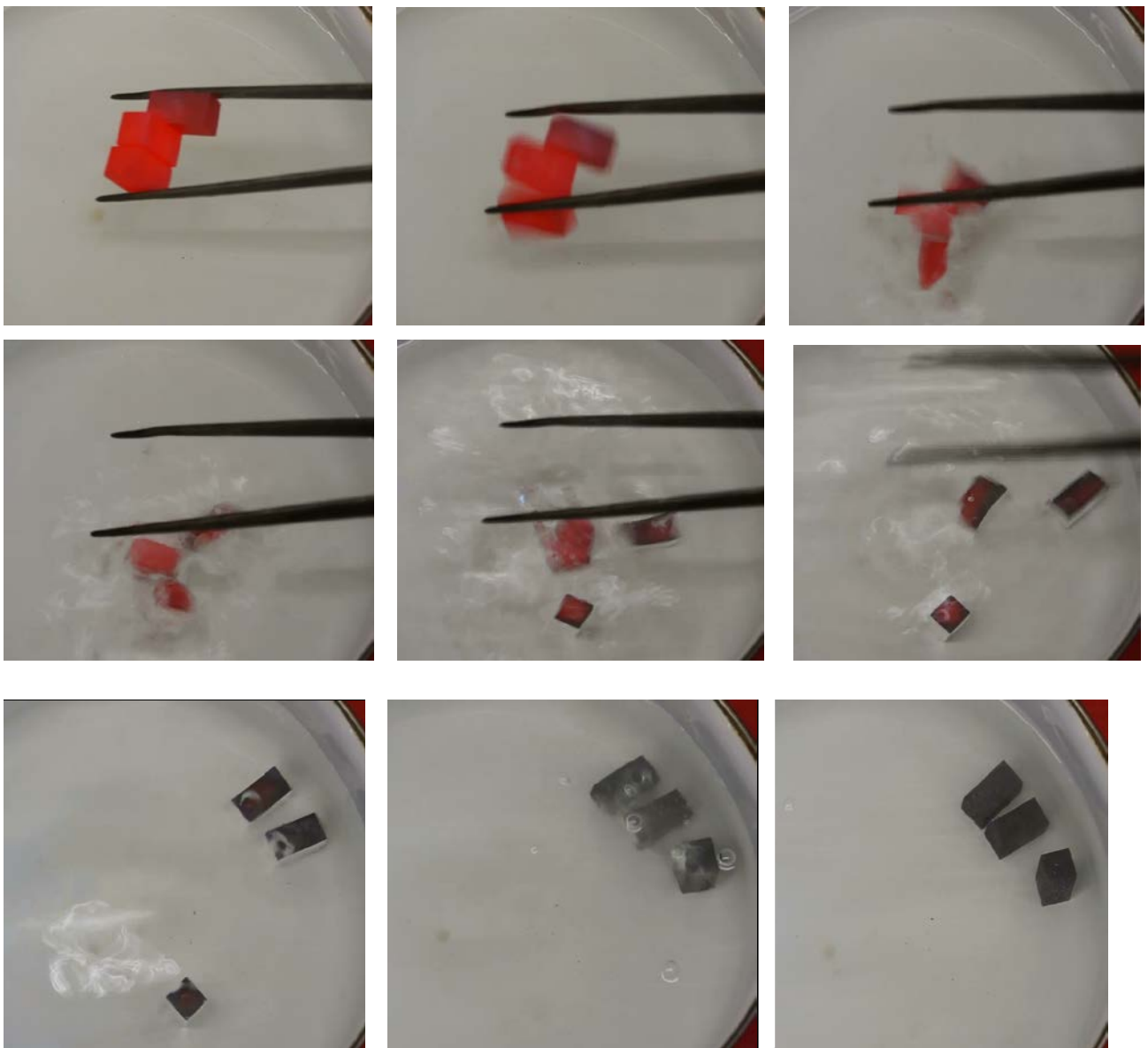


Рис. 8. Последовательность фотографий эксперимента (20-й термоцикл) на термоударную прочность для трех образцов материала SiC:(C+Si)=50:50 с SiC покрытием. Нагрев образцов до температуры 1100°C. Охлаждение в холодной воде. Временной интервал между первой и последней фотографиями – 7 секунд.

Сочетание возможности получения керамических деталей сложной геометрической формы из мягкой углеродной матрицы, высокой прочности, термоударной

и высокотемпературной химической стойкости новой керамики с защитными антикоррозионными покрытиями существенно расширяет диапазон ее практического применения. На рисунке 9 показана последовательность операций по получению готовой керамической детали сложной геометрической формы, работающей в высокоскоростном газовом потоке при температурах, превышающих 1500°C.

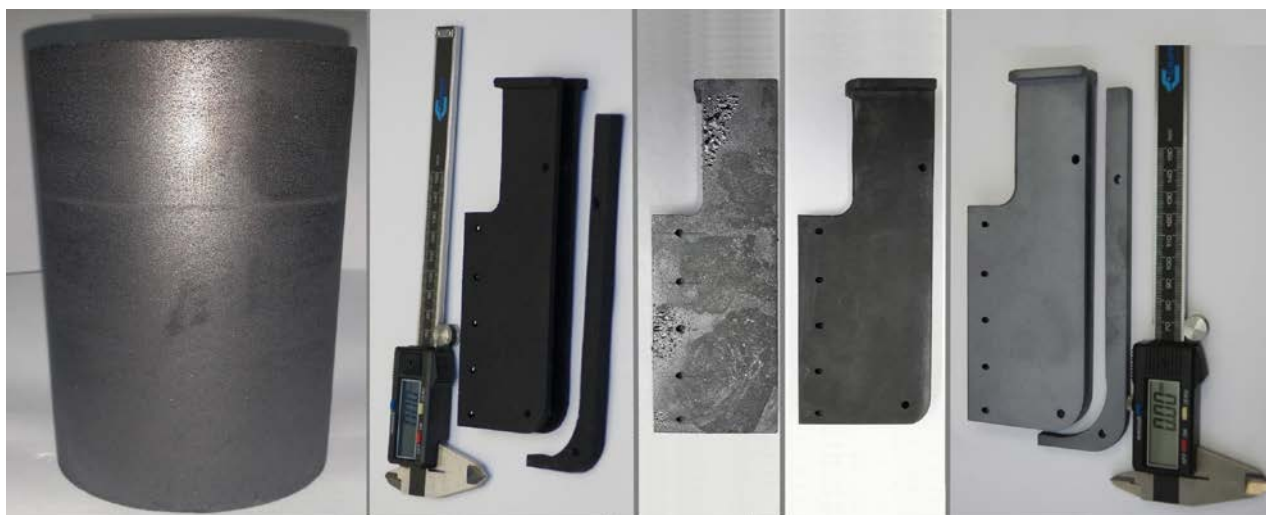


Рис. 9. Этапы изготовления керамической карбидокремниевой детали для работы в высокоскоростном газовом потоке при температуре более 1500°C. Слева направо: болванка из углеродной пористой матрицы; углеродная заготовка после механической обработки; керамическая заготовка после силицирования; керамическая деталь после финишной обработки; деталь с нанесенным защитным SiC покрытием.

## Выводы

В ИФТТ РАН разработаны новые подходы к получению многофункциональной карбидокремниевой керамики, которые основаны на взаимодействии расплава кремния с углеродом, находящимся в заранее скомпонованной заготовке определенного состава и пористости. Исходная углеродная матрица может обрабатываться обычными резцами для получения сложных геометрических форм. После этого углеродная заготовка взаимодействует с расплавом кремния с образованием карбида кремния. Отсутствие усадок после силицирования позволяет создавать детали сложной геометрической формы с минимальным припуском на последующую механическую обработку. Метод позволяет в широких пределах изменять фазовый состав (соотношение фаз SiC–C– Si) и структуру керамики в зависимости от требований, предъявляемых условиями эксплуатации конкретного изделия.

В сравнении с традиционными керамическими материалами на основе SiC, новая конструкционная керамика обладает более высокими рабочими температурами, химической стойкостью, механической, термоударной и радиационной прочностью, износостойкостью, надежностью, ресурсом эксплуатации и стабильностью параметров.

Разработана методика получения карбидокремниевых покрытий на основе взаимодействия расплава и паров кремния с углеродом, получаемым при термическом расщеплении молекул углеводорода. Защитные антикоррозионные покрытия позволяют работать изделиям из карбидокремниевой керамики в условиях окислительных сред при температурах, превышающих 1500°C.

Работа выполнена при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований ОФН РАН «Физика новых материалов и структур».

Авторы благодарны Гришихину С.А., Ершову А.Е. и Шикуну Л.Я. за помощь в работе и обсуждение результатов.

## Литература

1. Somiya S., Inomata Y. Silicon Carbide Ceramic. Berlin: Springer, 1991. P. 305.
2. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. М.: Metallurgia, 1977.
3. Ceramic Matrix Composites. Fiber Reinforced Ceramics and their Applications. W. Krenkel, ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2008. P. 418.
4. Гаршин А.П., Карлин В.В., Олейник Г.С. Конструкционные карбидокремниевые материалы. Л.: Машиностроение, 1975.
5. Handbook of Ceramic Composites. N.P. Bansal, ed. Kluwer, 2005. P. 554.
6. <http://www.hexoloy.com>
7. Singh M., Behrendt D.R. Microstructure and mechanical properties of reaction-formed silicon carbide (RFSC) ceramics // Material Science and Engineering A. 1994. Vol. 187. P. 183-187.
8. Аникин Л.П., Костиков В.И., Кравецкий Г.А. Конструкционные материалы на основе графита. М.: Metallurgia, 1970. С. 143.
9. Corman G.S., Luthra K.L., Brun M.K. Silicon melt infiltrated ceramic composites – Processes and properties. // Ceramic Gas Turbine Component Development and Evolution, Fabrication, NDE, Testing and Life Prediction, M. van Roode, M. Ferber, D. Richerson, eds. Vol. II. Chapter 16: Progress In Ceramic Gas Turbine Development. New York: ASME Press, 2003.



10. Yan J., Zhang Zh., Kuriyagawa T. Mechanism for material removal in diamond turning of reaction-bonded silicon carbide // *International J. Machine Tools and Manufacture*. 2009. Vol. 49. P. 366-374.
11. Филонов К.Н., Курлов В.Н., Классен Н.В., Самойлов В.М., Водовозов А.Н. Новая профилированная керамика на основе карбида кремния // *Известия РАН, сер. физ.* 2009. Т. 73. С. 1460-1462.
12. Шикунов С.Л., Филонов К.Н., Ершов А.Е., Классен Н.В., Курлов В.Н. Получение и использование новых карбидокремниевых материалов для различных применений // *Материаловедение*. 2012. № 5. С. 51-57.
13. Филонов К.Н., Курлов В.Н., Классен Н.В., Кудренко Е.А., Штейнман Э.А. Особенности свойств наноструктурированных карбидокремниевых пленок и покрытий, полученных новым способом // *Известия РАН, сер. физ.* 2009. Т. 73. С. 1457-1459.
14. Liu R.J., Zhang Ch.R., Liu X.Y, Zhou X.G., Cao Y.B. Surface and interface characteristics of SiC coatings by chemical vapor deposition // *J. Material Science*. 2005, Vol. 40. P. 2109-2111.

# НОВЫЕ МЕДИЦИНСКИЕ ЛАЗЕРНО-ВОЛОКОННЫЕ ПРИБОРЫ И ИНСТРУМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПРОФИЛИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ САПФИРА

Шикунова И.А.<sup>1</sup>, Курлов В.Н.<sup>1</sup>, Стрюков Д.О.<sup>1</sup>, Лощенов В.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка*

<sup>2</sup> *Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва*

E-mail: [sh\\_irina@issp.ac.ru](mailto:sh_irina@issp.ac.ru)

На основе профилированных кристаллов сапфира с протяженными капиллярными каналами в их объеме разработан новый класс медицинских лазерно-волоконных приборов и инструментов для внутритканевой фотодинамической терапии, хирургии и флуоресцентной диагностики опухолей.

## Введение

Одним из наиболее перспективных оптически прозрачных материалов для использования в лазерной медицине является искусственный сапфир благодаря уникальной комбинации его физических и химических свойств: хорошему пропусканию в широком диапазоне длин волн, высокими термостойкостью, твердостью, прочностью, теплопроводностью, коррозионной стойкостью, химической инертностью к крови и тканям человека (в том числе и электролитической пассивностью), биосовместимостью [1].

Нами разработана оригинальная методика получения профилированных кристаллов сапфира различного поперечного сечения с протяженными капиллярными каналами диаметром менее 500 мкм в их объеме [2], что послужило толчком к появлению и развитию принципиально новых областей применения сапфира, в том числе и в медицине. Основной акцент был сделан на разработке новых инструментов и устройств для криохирургии, лазерной фотодинамической терапии и термотерапии, лазерной хирургии и флуоресцентной диагностики опухолей.

## Устройства доставки излучения к тканям

Для лазерной деструкции подкожных и глубоколежащих патологий требуются особые световоды, способные при общем нагреве выдерживать длительный контакт со средой организма и продуктами фототермического разложения без изменения качества и геометрии пучка [3]. Внутритканевое облучение также используется для фотохимических методов терапии опухолей, таких как фотодинамическая терапия. ФДТ предполагает доставку излучения к объему опухоли для активации

фотосенсибилизирующих препаратов, накопленных в ней с образованием синглетного кислорода, который цитотоксичен и вызывает некроз ткани посредством комбинации прямого разрушения клеток опухоли и нарушения процессов кровообращения в облученной области. Последний метод органосохраняющей деструкции опухолей предъявляет особенно высокие требования к однородности и полноте создаваемых в ткани световых распределений [4].

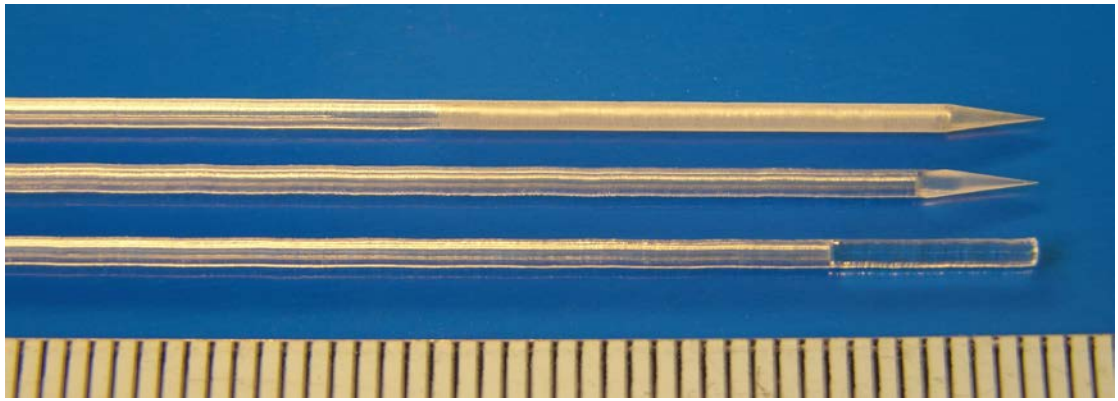
Для повышения эффективности внутритканевой доставки непрерывного когерентного излучения, разработаны новые облучатели, основанные на тонких волоконно-оптических световодах, помещенных в сапфировые игловые капилляры. Также проводятся работы по получению монокристаллического сапфирового волокна и созданию световода на его основе для доставки излучения к биологическим тканям.

**Облучатели с использованием сапфировых игловых капилляров** основаны на применении сапфировых игловых капилляров, несущих опорную функцию для придания механической прочности оптоволокну, располагаемому в канале внутри иглы, и его изоляции [5–7]. Одновременно сапфировая игла является сильным оптическим элементом, полностью перераспределяющим излучение, доставляемое по волокну, формирующим стабильную требуемую геометрию светового распределения в ткани.

Возможность формирования различной геометрии торца иглы и очень малого радиуса закругления сапфирового острия (до 250 нм) позволяет получать необходимые световые поля для разных задач и типов ткани (печень, простата и т.д.). Получены открытые и закрытые оптические сапфировые игловые капилляры с внутренним каналом менее 500 мкм, которые имеют высокую прочность, могут вводиться самостоятельно и допускают любые способы стерилизации без ухудшения геометрии острия, дают возможность проведения разных типов воздействия и адаптированы к стандартному набору инструментов (рис. 1).

Световоды на основе сапфировых игловых капилляров могут быть использованы для передачи излучения в широком диапазоне длин волн, в различных режимах, в том числе высокой мощности, для фотодинамической терапии, лазерной гипертермии, лазерной термотерапии для обеспечения коагуляции или абляции внутритканевых злокачественных образований, которые невозможно удалить хирургическим путем и плохо поддающиеся химиотерапии. В первую очередь — это рак печени и метастазы в печени, а также рак простаты (рис. 2), груди, мозга и щитовидной железы [8].

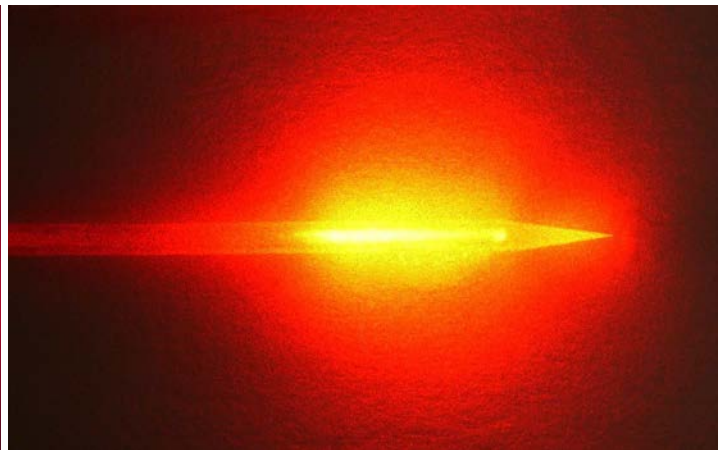




*a*

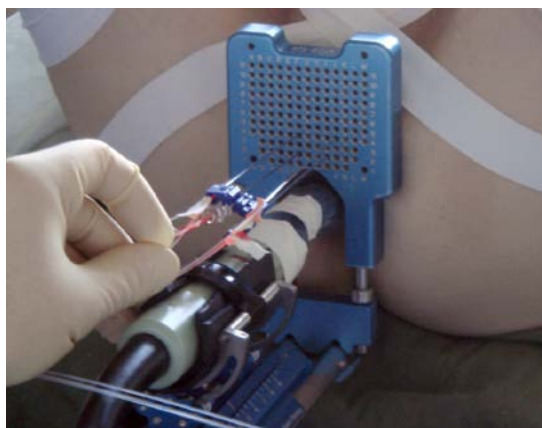


*б*

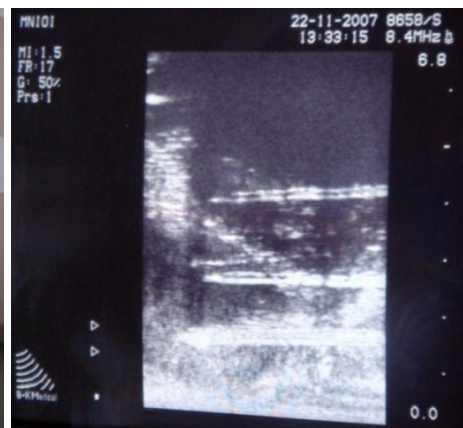


*в*

Рис. 1. (а) Сапфировые игловые капилляры с диффузной (вверху) и гладкой (в середине) поверхностями, изготовленные из выращенных из расплава сапфировых капилляров с переходом на монокристаллическую часть (внизу). Рассеяние лазерного излучения, формируемое игловым капилляром от волоконного световода с торцевым свечением для облучения точечных очагов (б) и от волоконного световода с диффузором для облучения объемных опухолей (в).



*a*



*б*

Рис. 2. Фотодинамическая терапия простаты облучателями с сапфировыми иглами на позиционирующем оборудовании для брахитерапии в МНИОИ им. П.А. Герцена (а). УЗИ-визуализация внутритканевого облучения простаты через сапфировые иглы (б).

Использование сапфировых игловых облучателей позволяет увеличить объем воздействия, за счет высокой теплопроводности сапфира выровнять температуру по всему объему облучателя, исключая образование непрозрачных зон перегрева, упростить конструкцию и исключить систему охлаждения устройства. Применение внутритканевых облучателей на основе сапфировых игловых капилляров позволяет в существовавшем до сих пор балансовании: «расчетный объем деструкции» — «требуемые режимы облучения» — «сохранение световода», оптимизировать первые два и фактически исключить последнее звено. Это существенно помогает преодолеть проблемы, которые тормозят развитие и применение перспективных и приоритетных лазерных методов для терапии глубоко лежащих образований.

### ***Облучатели на основе сапфирового волокна***

Для внутритканевой доставки излучения к глубоколежащим мишеням предполагается использование облучателей на основе сапфирового оптического волокна, обладающего исключительной физико-химической и радиационной стойкостью, а также расширенным в ИК область диапазоном пропускания. Сапфировые световоды оптимальны для волоконной передачи излучения YAG:Er лазера с длиной волны 2,94 мкм, которое используется для прецизионного удаления биологических тканей на глубину порядка клеточного слоя.

Нами разработана методика группового выращивания волокон сапфира с высоким качеством поверхности волокна методом Степанова с использованием автоматизированной системы контроля [9, 10] (рис. 3).

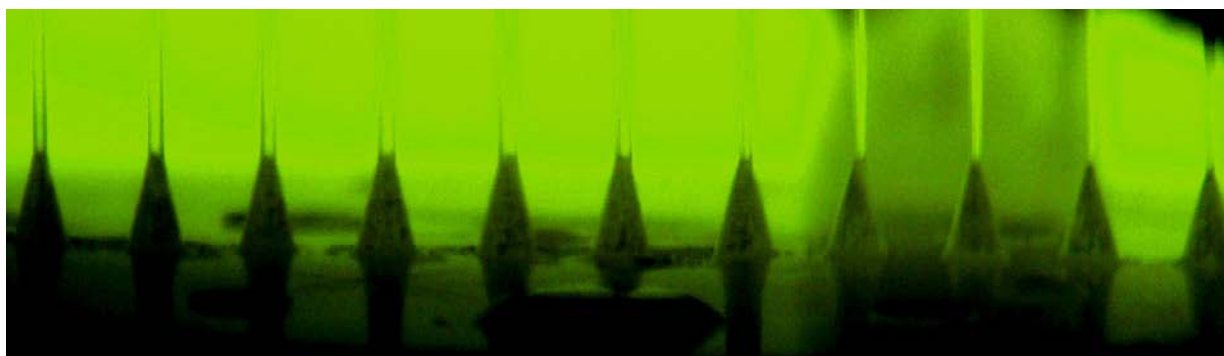


Рис. 3. Процесс группового выращивания из расплава сапфировых монокристаллических волокон диаметром 200 мкм.

Важной задачей при создании световода из монокристаллического волокна является формирование высококачественных торцев, которые вместе с системой

фокусировки должны обеспечивать эффективное введение излучения в волокно. Нами предложено оригинальное решение по формированию торцев, имеющих форму сферических поверхностей непосредственно в процессе выращивания волокон — линзовые окончания, а также волокна и капилляры с монолитной шариковой линзой на конце [11] (рис. 4).

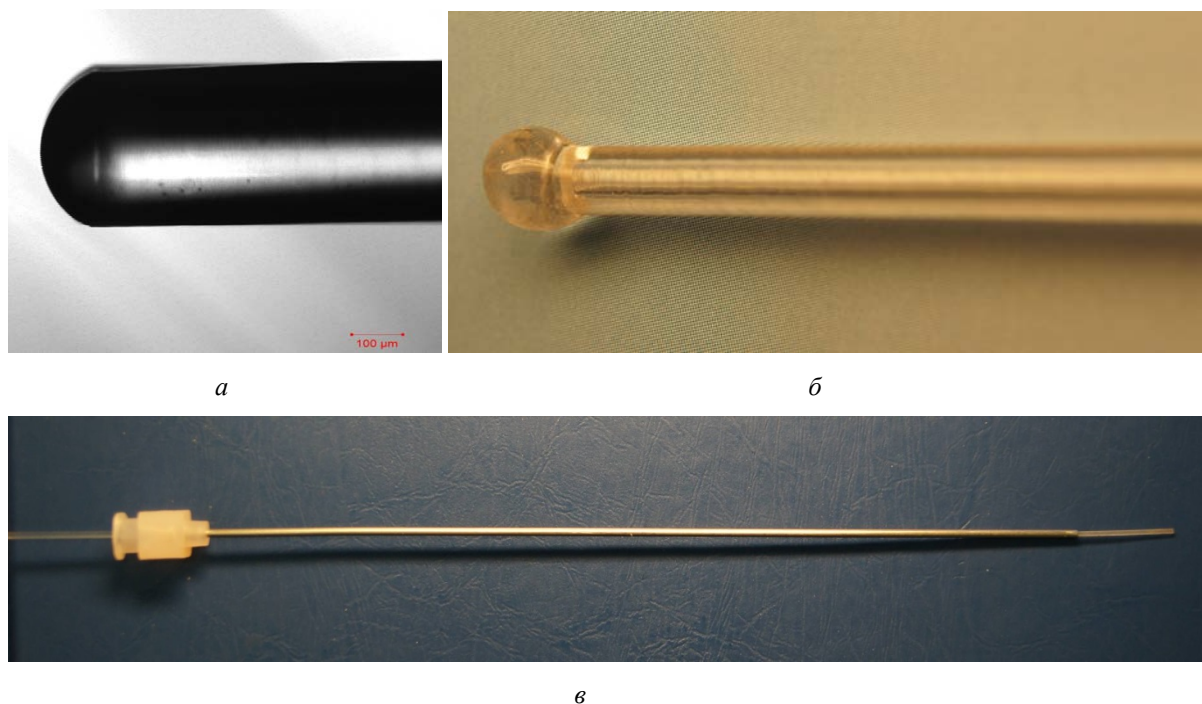


Рис. 4. Сапфировое волокно с линзовым окончанием, диаметр волокна 300 мкм (а). Сапфировый капилляр с шариковой монолитной линзой, диаметр капилляра 1,2 мм (б). Сапфировое волокно в металлической игле для позиционирования (в).

Линзовые элементы, монолитные с волокном сокращают энергетические потери, сохраняют диапазон пропускания облучателя. Линза на рабочем конце световода используется для фокусировки покидающего волокно излучения, причем для сапфировых волокон перетяжка сохраняется также в случае внутритканевого облучения благодаря разности в показателях преломления всех биологических тканей и оптически более плотного сапфира.

Волоконные облучатели на основе сапфирового волокна разрабатывались для малоинвазивной лазерной абляции, а также других типов лазерной терапии, включая ФДТ, патологий спинного мозга с осложненным доступом [12]. Для введения сапфировых волокон в объем опухоли используются металлические полые иглы (рис. 4в).

## **Инструменты для удаления опухолей под контролем флуоресцентной диагностики**

Большой интерес представляет создание систем для хирургии опухолей, оснащенных устройствами диагностики *in situ* злокачественности тканей. Опухоль отличается от нормальной ткани по структуре, плотности и цвету, но, тем не менее, часто возникают трудности обнаружения точной границы перехода от опухоли к здоровой ткани. Оптическая диагностика дает наиболее полное представление о состоянии тканей, обладая преимуществами неинвазивности, скорости получения результата, высокой чувствительности и разрешения, возможности совмещения оптической диагностики и лазерной терапии диагностированных опухолевых тканей.

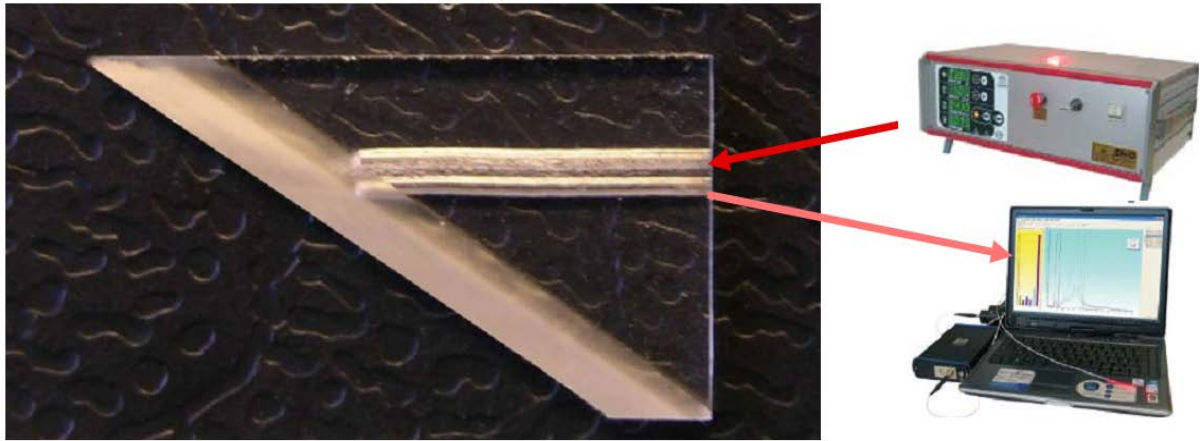
Принцип флуоресцентной диагностики, заключается в способности вводимых в организм фотосенсибилизаторов, избирательно накапливающихся в злокачественной ткани, испускать флуоресценцию при облучении лазерным излучением соответствующей длины волны. Спектрометрический анализ такой флуоресценции позволяет делать выводы о наличии раковых клеток в ткани, также возможно последующее проведение фотодинамической терапии, как основного или дополняющего воздействия с целью разрушения опухоли.

### ***Сапфировый скальпель с возможностью диагностики резецируемой ткани***

Разработан принципиально новый тип хирургических инструментов — скальпели с сапфировыми лезвиями с возможностью одновременной резекции лезвием, лазерного воздействия на прилежащие к лезвию слои биоткани и флуоресцентной диагностики состояния резецируемой ткани в окрестности режущего острия непосредственно в процессе хирургической операции по удалению злокачественного образования [13, 14]. Принцип работы новой системы основан на использовании сапфирового лезвия с изолированными каналами, которые своими торцами подходят непосредственно к режущей кромке скальпеля (рис. 5а). В каналах размещены оптические кварцевые волокна, причем одно из волокон предназначено для подачи в зону резекции ткани излучения, возбуждающего флуоресценцию, а другое волокно предназначено для захвата и передачи излучения флуоресценции из зоны резекции на спектрометр для диагностики резецируемой ткани.

Высокая твердость сапфира позволяет получить режущую кромку скальпеля с радиусом закругления острия 25 нм (для сравнения радиус закругления острия металлического скальпеля составляет 500 нм), что существенно снижает травматичность при разрезе ткани. Возможность получения такой режущей кромки

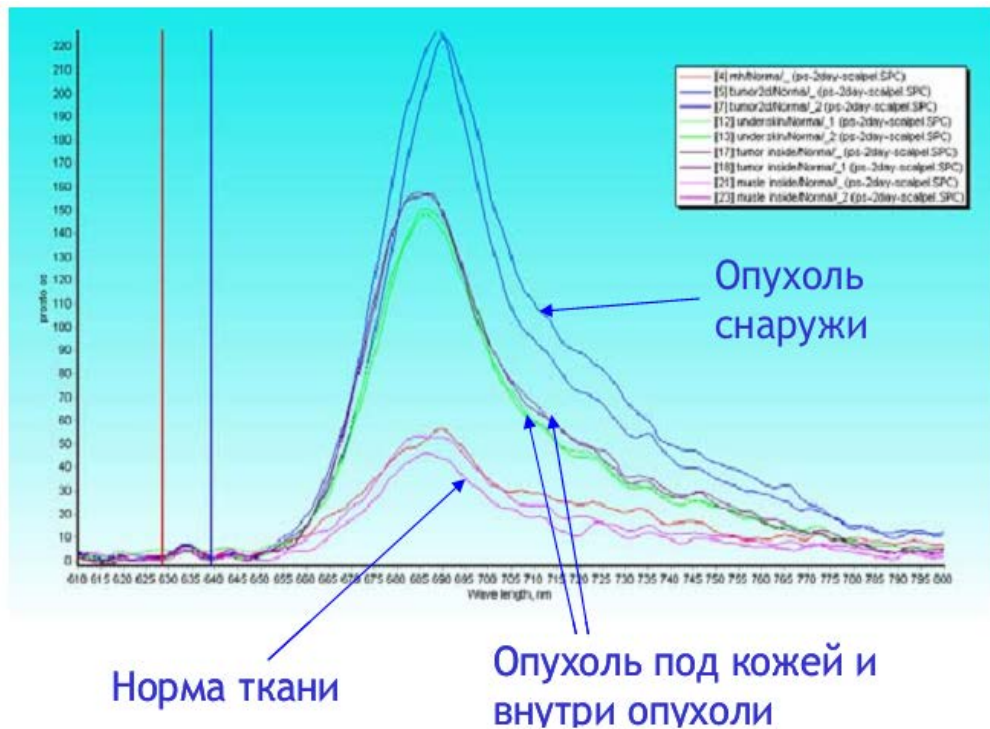




*a*



*б*



*в*

Рис. 5. (а) Сапфировое двухканальное лезвие скальпеля с возможностью флуоресцентной диагностики состояний биоткани. (б) Скальпель с трехканальным сапфировым лезвием (третий канал используется для введения лазерного излучения с другой длиной волны и мощностью для коагуляции кровеносных сосудов) и лезвие с подведенным к нему лазерным излучением для коагуляции. (в) Спектр фотолуминесценции здоровой и злокачественной ткани.

и формирование ее оптимальной геометрии позволяет с высокой точностью управлять распределением рассеянного лазерного излучения и индуцированной им флуоресценции на границе и в приграничной области контакта сапфирового лезвия и биологической ткани. Наклонные грани кромки действуют как оптический клин: две области с высокой плотностью энергии излучения образуются в непосредственной близости от острия, там, где инициализируется разрез. Моделирование показало, что глубина залегания областей высокой плотности энергии, и, следовательно, диагностики, для различных типов ткани составляет от 0,1 до 0,5 мм, что сокращает объем здоровой ткани, который удаляется вместе с опухолью для гарантированно полного иссечения. При этом чувствительность диагностического скальпеля к концентрации флуоресцирующих агентов на два порядка выше видеофлуоресцентных систем, что было показано в эксперименте на модельных гелях.

Оптимальная геометрия острия и отсутствие прямого контакта оптических волокон с кровью и тканями организма позволяют также подводить эффективную концентрацию энергии излучения в области режущей кромки лезвия от излучающего волокна для фотодинамического воздействия или коагуляции (рис. 4б).

Спектры флуоресценции, полученные в процессе резекции скальпелем, выявляют высокий контраст флуоресценции раковой ткани по отношению к здоровой (рис. 4в), что позволяет хирургу проводить быструю диагностику состояния ткани непосредственно в процессе операции.

### ***Сапфировый нейрозонд для диагностики, коагуляции и аспирации***

Первичные опухоли мозга, которые развиваются из глиальных клеток, зачастую не могут быть радикально удалены во время хирургии из-за инфильтрационного роста опухоли. Диагностика с флуорофорами дает значительные преимущества при удалении опухолей, локализованных именно в мозге, так как повреждение гематоэнцефалического барьера в клетках опухоли позволяет проникать веществам, используемым для флуоресцентной демаркации, в то время как здоровые клетки не накапливают их.

При проектировании диагностического нейрозонда целью являлась разработка единой системы, которая объединяет флуоресцентную диагностику состояния ткани с возможностью деструкции опухоли и аспирация фрагментов ткани через сквозной канал сапфирового зонда [15], а в случае необходимости проведения фотодинамической терапии и лазерной коагуляции сосудов и тканей.

Система комплектуется из следующих основных узлов: сапфировый многоканальный зонд, аспиратор, Y-образный световод спектрометрической системы и спектрофотометр со средством обработки и отображения информации, источники излучения возбуждения флуоресценции и коагуляции.

Зонд представляет собой сапфировый стержень диаметром 8 мм с несколькими продольными каналами, один из которых сквозной, имеет наибольшее сечение и используется для аспирации. Другие каналы диаметром не более 2 мм закрыты со стороны рабочего конца, дно каналов имеет близкую к сферической форму (рис. 6).

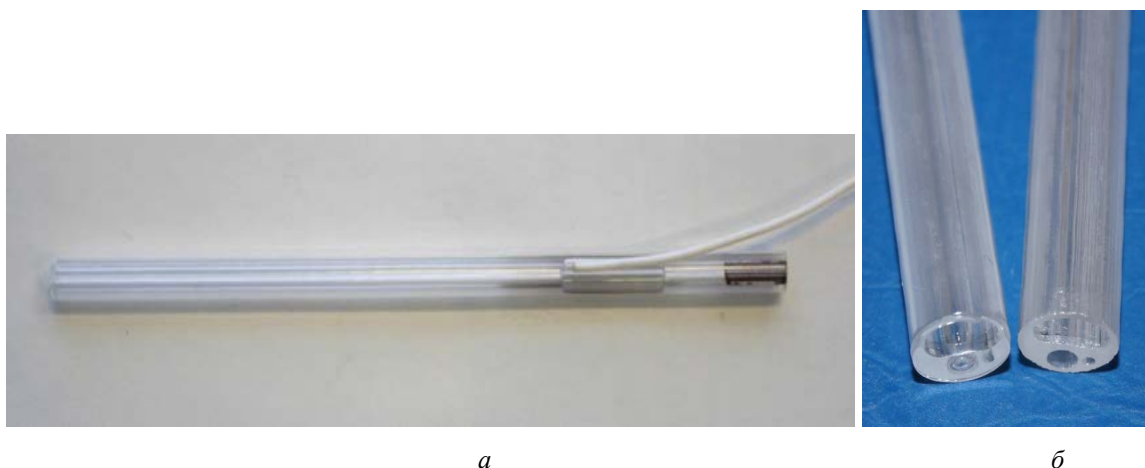


Рис. 6. (а) Сапфировый зонд с возможностью диагностики, коагуляции и аспирации. (б) Торцы сапфирового зонда (нижний рабочий слева и верхний справа) с двумя закрытыми с рабочей части каналами (диаметром 2,2 мм для световода спектрометрической системы и диаметром 0,8 мм для волокна, обеспечивающего подведение коагулирующего излучения)

Сапфировый зонд, являясь одновременно сверхстабильным конструкционным несущим элементом и оптическим проводником, может работать с любыми волокнами и источниками излучения, включая генераторы мощных импульсов, таким образом, на его основе может быть построены разные схемы диагностики и деструкции. Помимо прямой защиты кварцевых волокон спектрометрической системы (в частности, волокна могут не стерилизоваться), окончанию зонда придается расчетная форма в области рабочего конца с возможностью нанесения поглощающих, отражающих и других покрытий под разные типы задач.

Возможности разработанной методики выращивания профилированных кристаллов сапфира позволяют за счет уменьшения толщин стенок (до 0,2 мм) и диаметров каналов (не более 0.8 мм под отдельные волокна), уменьшить сечение зонда, а также делать зонды с симметричным расположением волокон относительно большого канала аспирации.

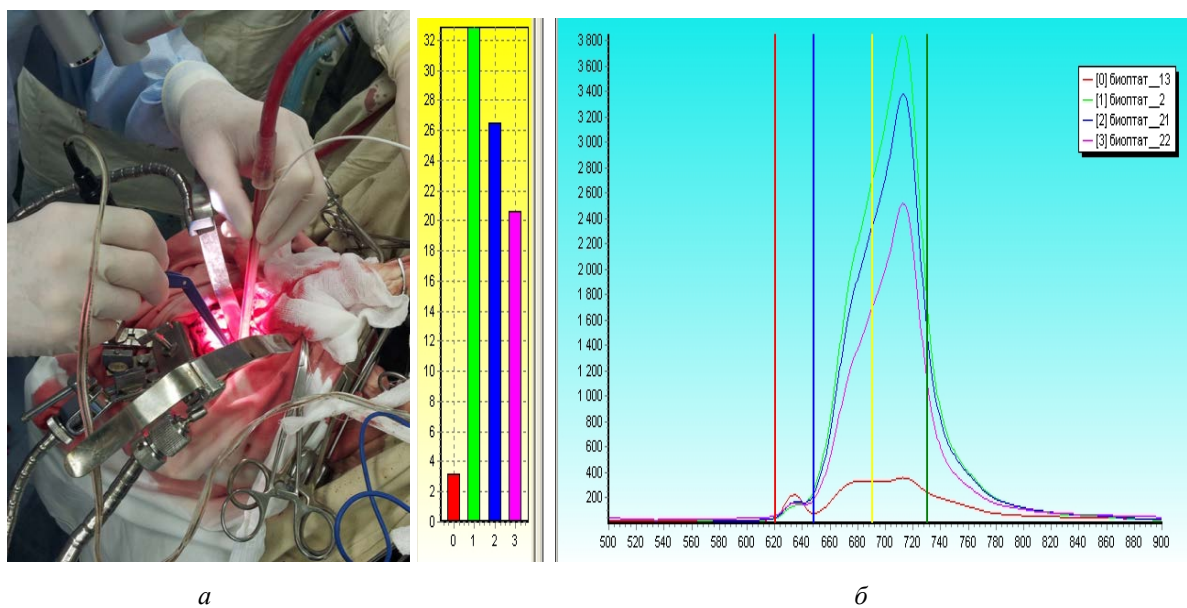


Рис. 7. (а) Операция по удалению опухоли головного мозга под контролем флуоресцентной диагностики с сапфировым зондом (МОНИКИ им. М.Ф.Владимирского). (б) Регистрируемые спектры флуоресценции для области здоровой ткани, края опухоли и опухолевой ткани и соответствующие значения контраста (столбчатая диаграмма). На спектре и соответствующей столбчатой диаграмме красным цветом показан спектр здоровой нейроткани. Зеленым, синим и фиолетовым цветом обозначены спектры опухоли.

В нейрохирургическом отделении МОНИКИ за период 2012–2014 гг. прооперировано 16 больных с гистологически верифицированными супратенториальными глиобластомами головного мозга (GRADE IV) по методике удаления опухоли с одновременной флуоресцентной диагностикой для определения ее границ в режиме реального времени. Использование сапфирового зонда, позволяющего одновременно проводить спектроскопию с определением границ опухоли и удалением её, позволило увеличить точность манипуляций и сократить время операции (рис. 7). В клинических условиях показана эффективность применения разработанной системы в хирургии глиобластом головного мозга, увеличении послеоперационной безрецидивной 6-месячной выживаемости. [16].

## Сапфировые инструменты с использованием охлаждения

### *Сапфировые аппликаторы для ФДТ и лазерной коагуляции подкожных опухолей*

Для безопасной управляемой лазерной термотерапии, гипертермии и фотодинамической терапии подкожных опухолей разработан аппликатор с применением лазерного облучения через сапфировое охлаждаемое окно, контактирующего с кожей [17] (рис. 8).



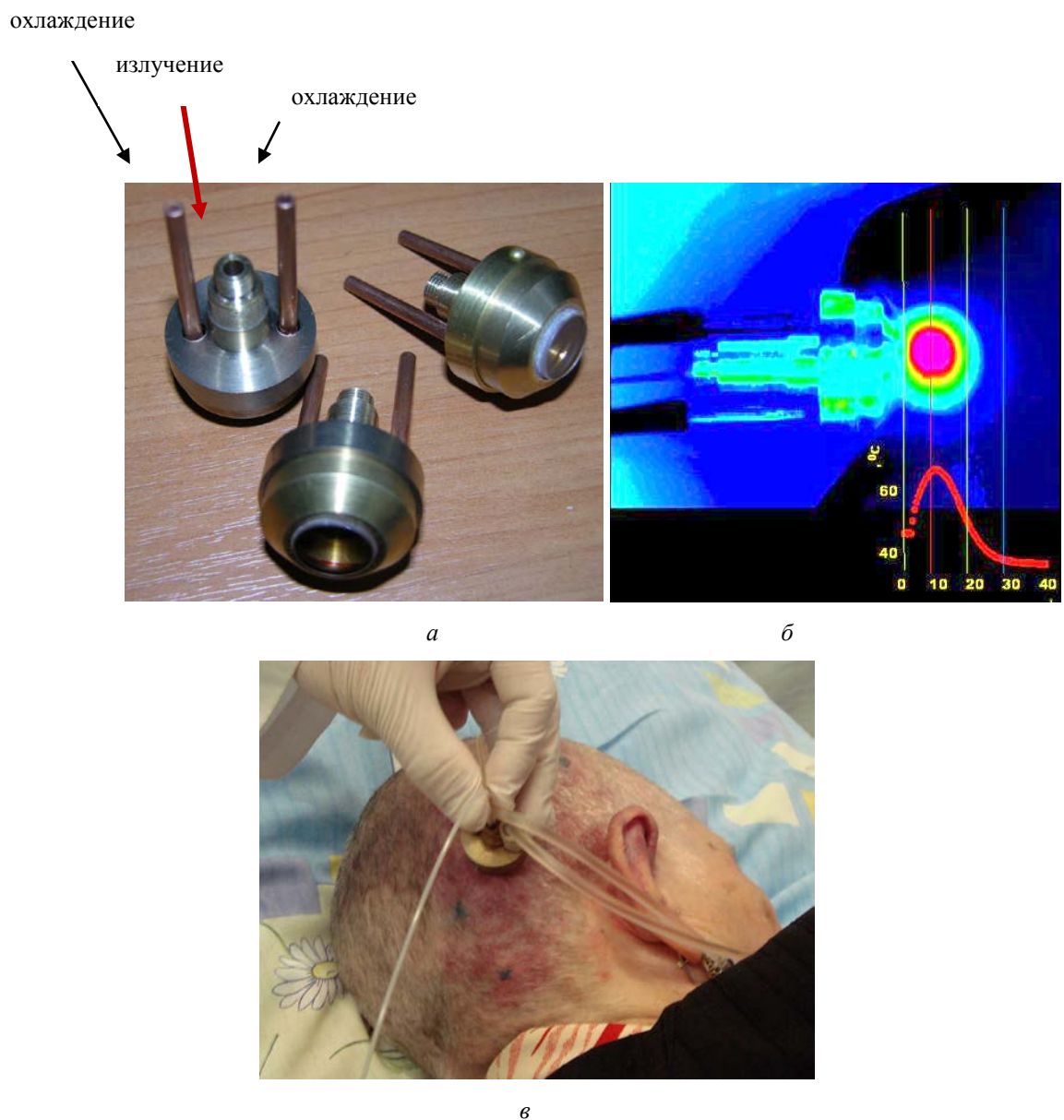


Рис. 8. Аппликаторы с охлаждаемыми сапфировыми окнами для фотодинамической терапии и коагуляции подкожных опухолей (а). Облучение через охлаждаемый аппликатор — смещение максимума температуры вглубь ткани (б). Операция по подкожной лазерной коагуляции обширной гемангиомы с применением охлаждаемого сапфирового аппликатора (МНИИОИ им. П.А. Герцена) (в).

Взаимное действие лазерного непрерывного нагрева излучением, проникающим в ткань, и охлаждения поверхности кожи приводит к возникновению воздействующего температурного градиента под кожей на глубине, выбранной в диапазоне  $0,5 \div 3$  мм, или меняющейся динамически (сканирование по глубине). При применении вспомогательных веществ, в сочетании с облучением, разрушающих опухоль (фотодинамическая терапия), остаточная концентрация их в коже при облучении

вызывает нежелательные реакции (фотохимический ожог) и возникновение болевых ощущений, которые в значительной степени уменьшаются при охлаждении.

Качественное охлаждение кожи позволяет существенно увеличить лазерную энергию без риска теплового поражения кожи при одновременной подкожной коагуляции тканей. Увеличение мощности лазерного излучения позволяет сократить продолжительность сеанса ФДТ и гипертермии и достигнуть полной терапевтической дозы светового облучения при воздействии на опухоль большого объема за 1–4 сеанса облучения. При этом исключается лазерный ожог кожи, снимаются болевые ощущения, увеличивается глубина лазерной терапии за счет просветления тканей и возможности безопасного применения излучения повышенной мощности.

### ***Сапфировые наконечники для криодеструкторов***

Криодеструкция — перспективный метод местно-регионального воздействия, получивший распространение для лечения онкологических и неонкологических заболеваний [18]. Проблемы криодеструкции заключаются в необходимости стандартизации процедур. Это требует с одной стороны совершенствования криоаппаратов — повышения эффективности процесса теплопередачи, контроля за ростом зоны льда, а также усиление лечения путем применения дополнительных воздействующих факторов [19].



Рис. 9. Сапфировые наконечники для контактных криодеструкторов.

Разработанные крионаконечники из профилированного сапфира предназначены для криодеструкции различных патологий, которые позволяют проводить простую и удобную стерилизацию и повышают эргономику операции [20] (рис. 9). Кроме того, оптически прозрачные сапфировые насадки позволяют реализовать различные схемы комбинированного криовоздействия с лазерным нагревом, флуоресцентной диагностикой, визуализацией зоны предполагаемой деструкции.

Монокристаллический сапфир обладает одновременно теплопроводностью и механической прочностью, что позволяет сохранять сложную форму крионаконечника, например призмы, при длительном использовании, его легко стерилизовать. В зависимости от типа опухоли и воздействия (например, для проникающих криоопераций) изготавливаются сапфировые наконечники различной геометрии. Для ввода оптических волокон, по которым можно подводить лазерное излучение к обрабатываемому участку ткани и наблюдать за возникновением флуоресценции ткани, наконечники делаются с группой протяженных каналов. Испытания теплопроводящих характеристик крионаконечников на модельных средах (вода, желатиновый гель) показали значительное увеличение скорости охлаждения объема ткани при применении крионаконечника из сапфира по сравнению с медным прототипом, а также длительное более глубокое охлаждения ткани под сапфировым наконечником (рис. 10).

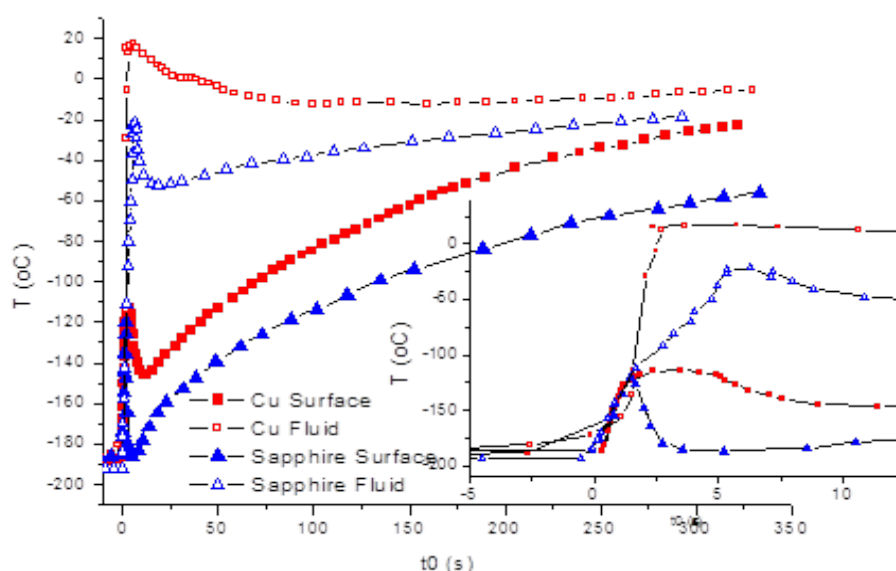


Рис. 10. Изменение температуры на поверхности наконечника после погружения торцов наконечников в гель на глубину в 1 мм (медный наконечник – темные квадраты, сапфировый – треугольники). Светлые символы – измерения в геле на глубине в 2-3 мм. На врезке показаны графики изменения температуры в течение первых 30 секунд после погружения торца наконечника.

Этот результат имеет большое значение, так как для достижения полной и необратимой деструкции клеток предпочтительнее быстрый темп охлаждения: количество деструктирующих кристаллов льда, образующихся в живой ткани в процессе замораживания, прямо пропорционально скорости процесса.

Большой интерес представляет возможность использования сапфирового крионаконечника в качестве облучателя с заданной формой поверхности и нанесенными покрытиями, а также возможность использования внутренних каналов в объеме наконечника для размещения оптических волокон, в том числе для диагностических светодиодов и эндохирургических инструментов. Подсветка обрабатываемого участка ткани может снизить риск повреждения здоровых тканей, особенно в условиях «слепого» доступа.

### **Заключение**

Представленные разработки новых медицинских инструментов на основе профилированных кристаллов сапфира повышают эффективность и способствуют созданию новых технологий лечения злокачественных новообразований органов (печени, мозга, предстательной железы, молочной железы, щитовидной железы и др.).

По совокупности своих свойств, привлечение сапфира в область лазерной медицины, может существенно или полностью помочь преодолеть проблему, которая тормозит развитие перспективных и приоритетных лазерных методов лечения онкологии внутренних органов и глубоко лежащих образований

Взаимодействие с ведущими медицинскими и научными учреждениями Москвы и Московской области (МНИОИ им. П.А. Герцена, РОНЦ им. Н.Н. Блохина, МОНИКИ им. М.Ф. Владимирского и др.) позволило накопить большой опыт не только в создании макетов новых медицинских инструментов, но и провести ряд экспериментов в клинических условиях для дальнейшей оптимизации разрабатываемых устройств.

Разработки выполнены при поддержке грантов РФФИ №№ 08-02-00756-а, 09-02-13595-офи\_ц, 13-03-01177-а и Программы Президиума РАН «Поддержка инноваций и разработок».

Авторы благодарны Волкову В.В., Рябовой А.В. (ИОФ РАН), Киселеву А.М. (МОНИКИ им. М.Ф.Владимирского, за участие в работе и обсуждение результатов.

## Литература

1. Kurlov V.N. Sapphire: Properties, growth and applications // Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Pergamon: Elsevier Science Ltd., 2001, P. 8259-8265.
2. Kurlov V.N., Rossolenko S.N., Abrosimov N.V. Lebbou Kh. Shaped crystal growth // Crystal Growth Processes Based on Capillarity Czochralski, Floating Zone, Shaping and Crucible Techniques, Duffar Th. ed., New York: Wiley, 2010. P. 277-354.
3. Шикунова И.А., Курлов В.Н., Классен Н.В. Использование профилированных кристаллов сапфира в медицине // Материаловедение. 2007. № 10. С. 43-55.
4. Bown S.G. Phototherapy of tumors // World Journal of Surgery. 1983. Vol. 7. P. 700-709.
5. Loschenov V.B., Konov V.I., Prokhorov A.M. Photodynamic therapy and fluorescence diagnostics // Laser Physics. 2000. Vol. 10. P.1188-1207.
6. Курлов В.Н., Шикунова И.А., Лощенов В.Б., Меерович Г.А., Волков В.В. Устройство для внутритканевого облучения биологической ткани лазерным излучением. 2009. Патент РФ № 2379071.
7. Шикунова И.А., Волков В.В., Курлов В.Н., Лощенов В.Б. Сапфировые игловые капилляры для лазерной медицины // Известия РАН. Серия физическая. 2009. Т. 73. С. 1424-1428.
8. Филоненко Е.В., Крылова Г.П., Яникова А.Г., Шикунова И.А., Курлов В.Н., Волков В.В., Лощенов В.Б. Применение сапфировых капилляров для доставки лазерного излучения к опухолям различной локализаций // Российский биотерапевтический журнал. 2014. Т. 13. С. 136.
9. Rossolenko S.N., Kurlov V.N., Asrian A.A. Analysis of the profile curves of the menisci for the sapphire capillaries and fibers growth by EFG (Stepanov) technique // Crystal Research and Technology. 2009. Vol. 44. P. 701-706.
10. Стрюков Д.О., Шикунова И.А., Курлов В.Н. Устройство стабилизации диаметра тугоплавких волокон в процессе их выращивания из расплава. 2014. Патент РФ № 2014106723.
11. Стрюков Д.О., Шикунова И.А., Курлов В.Н. Устройство ввода излучения в сапфировое волокно. 2014. Патент РФ № 138570.
12. Стрюков Д.О., Шикунова И.А., Курлов В.Н. Сапфировые волокна для лазерной внутритканевой терапии и диагностики // Фотон-Экспресс. 2013. Т. 6. С. 171-172.

13. Курлов В.Н., Шикунова И.А., Лощенов В.Б., Рябова А.В. Система для резекции биологических тканей сапфировым лезвием с одновременной оптической диагностикой их злокачественности. 2009. Патент РФ № 2372873.
14. Kurlov V.N., Shikunova I.A., Ryabova A.V., Loschenov V.B. Sapphire smart scalpel // AIP Conference Proceedings. 2010. V. 1226. P. 76-81.
15. Курлов В.Н., Шикунова И.А., Киселев А.М., Есин И.В. Способ удаления опухолей мозга с выделением границ опухоли флуоресцентной диагностикой с одновременной лазерной коагуляцией и аспирацией и устройство для его осуществления. 2014. Патент РФ № 2510248.
16. Киселев А.М., Есин И.В., Шикунова И.А., Курлов В.Н., Терещенко С.Г., Лапаева Л.Г. Комбинированная нейронавигация в хирургии злокачественных опухолей головного мозга // Альманах клинической медицины. 2011. № 25. С. 58-63.
17. Лощенов В.Б., Курлов В.Н., Савельева Т.А., Соколов В.В., Филинов В.Л., Филоненко Е.В., Шевчик С.А., Шикунова И.А. Устройство для проведения внутритканевой лазерной гипертермии и фотодинамической терапии и способ его осуществления. 2011. Патент РФ № 2424009.
18. Короткий Н.Г., Шафранов В.В., Борхунова Е.Н., Таганов А.В. Криохирургия: теория и практика // Медицинская криология. Н. Новгород. 2001. С. 183-191.
19. Цыганов Д.И. Криомедицина: процессы и аппараты. М.: Сайенс-пресс 2011.
20. Шикунова И.А., Курлов В.Н., Межов-Деглин Л.П., Макова М.К., Лохов А.В. Крионаконечник с сапфировым хладопроводом – облучателем. 2014. Патент РФ № 2496442.

# ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН В СИЛЬНО ДЕФОРМИРОВАННЫХ СПЛАВАХ AL-ZN

Б.Б. Страумал<sup>1-3</sup>, Г. Соваж<sup>4</sup>, Р.З. Валиев<sup>5</sup>, А.Б. Страумал<sup>1,2</sup>,  
А.А. Мазилкин<sup>2,3</sup>, А.М. Гусак<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Лаборатория гибридных наноматериалов и кафедра физической химии  
НИТУ «МИСиС», г. Москва

<sup>2</sup>Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка

<sup>3</sup>Технологический институт Карлсруэ, Институт нанотехнологий, Германия

<sup>4</sup>Руанский университет, Авеню де ль'Университэ, Франция

<sup>5</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет, г. Уфа

<sup>6</sup>Черкасский Национальный Университет, г. Черкассы, Украина

[straumal@issp.ac.ru](mailto:straumal@issp.ac.ru)

## Введение

Смачивание внешних поверхностей и внутренних границ раздела важно не только для различных технологий (добыча нефти, пайка, сварка, спекание, отвод воды с дорог, эффективное осаждение пестицидов на листьях растений и т.д.), но и зачастую связано с открытием новых физических явлений [1–12]. Обычно различают неполное и полное смачивание поверхности или/и внутренних границ раздела. Если капля жидкости частично смачивает твердую поверхность (рис. 1а), то  $\sigma_{sg} - \sigma_{sl} = \sigma_{lg} \cos\theta$ , где  $\sigma_{sg}$  — это свободная энергия границы раздела твердое тело/газ,  $\sigma_{sl}$  — свободная энергия границы раздела твердой и жидкой фаз,  $\sigma_{lg}$  — свободная энергия границы раздела газа и жидкости, а  $\theta$  — контактный угол. Если капля жидкости частично смачивает границу раздела между двумя твердыми зернами (межкристаллитную границу) (рис. 1б), то  $\sigma_{gb} = 2 \sigma_{sl} \cos \theta$ , где  $\sigma_{gb}$  — свободная энергия границы зерна (ГЗ). За пределами капли жидкости свободная поверхность или ГЗ остается сухой и содержит только адсорбированные атомы (менее одного монослоя). В случае полного смачивания (рис. 1с,д)  $\sigma_{sg} > \sigma_{lg} + \sigma_{sl}$  или  $\sigma_{gb} > 2 \sigma_{sl}$ , контактный угол равен нулю, и жидкость распространяется по свободной поверхности или между зернами. Если количество жидкости мало, а площадь поверхности или границы зерен велика, то жидкость распространяется в стороны, пока оба твердых зерна или твердая подложка и газ не начнут взаимодействовать друг с другом сквозь слой жидкости. Жидкость тогда образует «блин» с толщиной  $e_s$  около 2-5 нм [1, 13]:

$$e_s = (A/4\pi S)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $S = \sigma_{sg} - \sigma_{sl} - \sigma_{lg}$  это коэффициент растекания по «сухой» твердой поверхности, а  $A$  — константа Хамакера [14]. В случае полного смачивания  $A > 0$  и  $S > 0$  [13]. Переход от частичного к полному смачиванию является поверхностным фазовым превращением [15, 16]. В большинстве случаев происходит непосредственный переход между частичным (неполным) смачиванием (PW на схематической фазовой диаграмме на рис. 1g, предложенной в работе [2]) и полным смачиванием (CW), например, при повышении температуры [17, 18] или уменьшении давления [19].

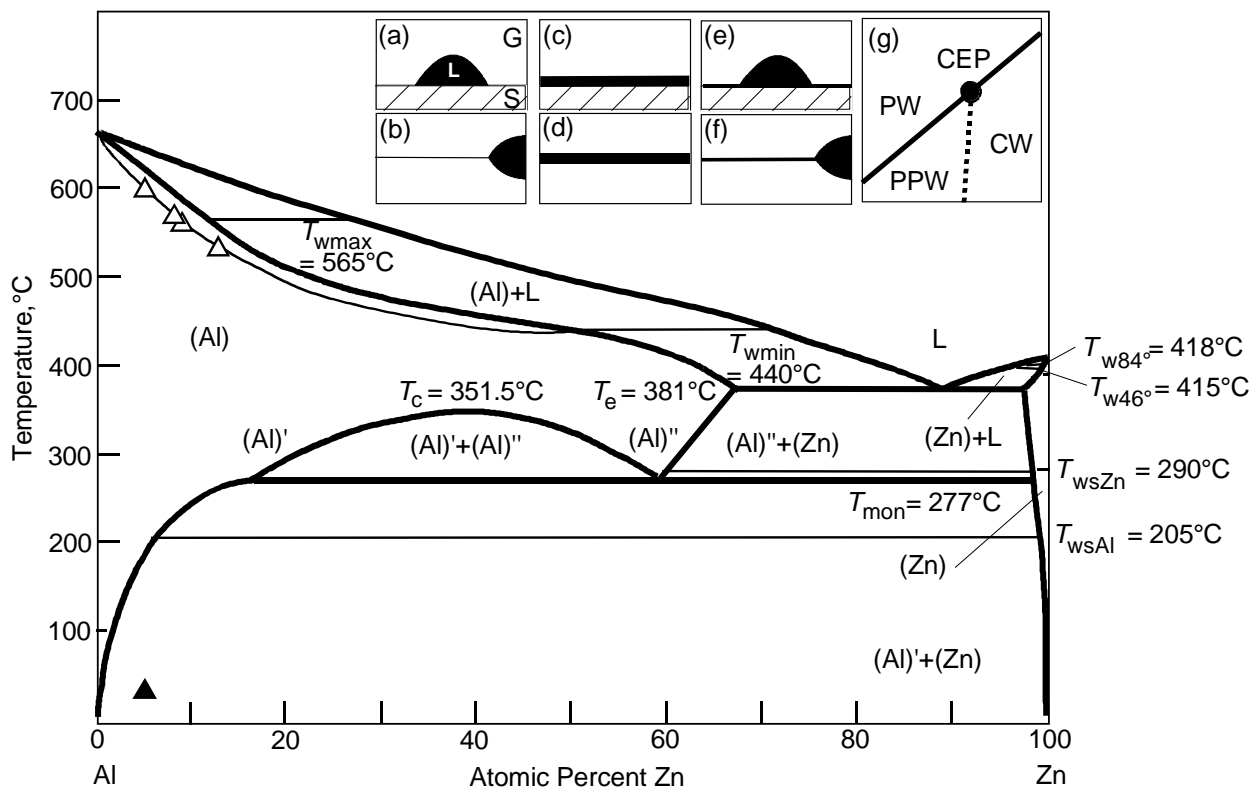


Рис. 1. Фазовая диаграмма Al–Zn, построенная с использованием данных [18, 23–28]. Толстые линии обозначают объемные фазовые превращения [22]. Тонкие линии обозначают фазовые превращения на ГЗ. Открытые треугольники обозначают ПЭМ и ДСК данные для линии зернограничного предсмачивания. Заполненный треугольник обозначает условия КВД в данной работе. На врезке показаны схемы для смачивания свободных поверхностей и ГЗ. (a) частичное смачивание внешней поверхности, L – жидкая фаза, S – твердая фаза, G – газовая фаза, (b) частичное смачивание ГЗ; (c) полное смачивание поверхности; (d) полное смачивание ГЗ; (e) псевдонеполное смачивание поверхности; (f) псевдонеполное смачивание ГЗ; (g) обобщенная фазовая диаграмма смачивания [2], PW – частичное смачивание, CW – полное смачивание, PPW – псевдонеполное смачивание, CEP – критическая конечная точка, толстые линии обозначают переход смачивания первого рода, тонкая линия обозначает переход смачивания второго рода (непрерывный).

Однако в некоторых случаях наблюдается состояние псевдонеполного смачивания, на фазовой диаграмме оно располагается между частичным и полным смачиванием (PPW



на рис. 1g). В этом случае краевой угол  $\theta > 0$ , и капля жидкости не растекается по подложке, но вокруг капли существует тонкая (толщиной в несколько нм) пленка-прекурсор, которая разделяет подложку и газ (рис. 1e). Такая пленка-прекурсор очень похожа на квазижидкий "блин" в случае полного смачивания и дефицита жидкой фазы (см. выше). Этот случай называется псевдонеполным смачиванием, он возможен при  $A < 0$  и  $S > 0$  [13]. В случае псевдонеполного смачивания пленка-прекурсор сосуществует вместе с каплями жидкости, а в случае полного смачивания капли растекаются и исчезают, формируя «блин».

Последовательность фазовых превращений смачивания первого рода  $PW \leftrightarrow PPW$  и второго рода (непрерывного)  $PPW \leftrightarrow CW$  наблюдалось впервые в смеси алканов и воды [20]. Критическая конечная точка (СЕР) наблюдалось в смеси пентана и гексана на поверхности водного раствора глюкозы [2]. Первое прямое измерение контактного угла в промежуточном состоянии смачивания (псевдонеполное смачивание) были выполнены для гексана на поверхности рассола [2]. Впоследствии формирование такой пленки-прекурсора наблюдалось вокруг капли или твердой частицы свинца, висмута или сплава  $Pb-Vi$  на поверхности твердой меди [21]. Псевдонеполное смачивание существует и на ГЗ [5, 12]. Наличие тонких межзеренных прослоек на большинстве ГЗ и одновременное отсутствие толстых смачивающих слоев расплава, разделяющих зерна матрицы, может быть крайне важно для контроля свойств проликристаллических материалов и должно быть подробно исследовано. Это и является целью данной работы.

Система  $Al-Zn$  является хорошим кандидатом для таких исследований (рис. 1). В  $Al + L$  двухфазной области фазовой диаграммы  $Al-Zn$  [22] (где твердый раствор  $Zn$  в  $Al$  и расплав находятся в равновесии) происходит переход от неполного к полному смачиванию ГЗ  $Al/Al$  жидкой фазой [18]. Ниже  $T_{wmin} = 440^\circ C$  существуют только неполностью смоченные ГЗ, а выше  $T_{wmax} = 565^\circ C$  все ГЗ полностью смочены расплавом. Между  $T_{wmin}$  и  $T_{wmax}$  количество полностью смоченных ГЗ  $Al/Al$  увеличивается от 0 до 100%. Тепловой эффект переходов смачивания можно измерить с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [23]. Этот переход смачивания ГЗ — первого рода. В этом случае существует разрыв первой производной поверхностной свободной энергии по температуре. Температура смачивания  $T_w$  является функцией энергии ГЗ. ГЗ с высокой энергией (в частности, с высоким углом разориентации) полностью смачиваются при более низкой температуре. В результате в двухфазной области  $Al+L$  появляются коноды фазового перехода смачивания для каждой ГЗ при своей температуре  $T_w$ . Такие коноды продолжаются как линии зернограничного солидуса в однофазной области ( $Al$ ) (тонкая линия ниже объемного солидуса, проведенная через экспериментальные точки, которые были

определены с помощью ДСК [24, 25]). Между линиями объемного и зернограничного солидуса ГЗ содержат тонкий слой квазижидкой фазы, которая является стабильной на ГЗ и метастабильной в объеме [1]. Такие тонкие квазижидкие прослойки на ГЗ и тройных стыках ГЗ наблюдались с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [24, 26] и ДСК [24, 25].

Зернограничный переход смачивания в двухфазной области (Zn) + L фазовой диаграммы Al–Zn (где твердый раствор Al в Zn и расплав, содержащий алюминий, находятся в равновесии) непрерывен (второго рода) [18]. В этом случае нет разрыва первой производной поверхностной свободной энергии по температуре при  $T_w$ . (коноды смачивания для двух ГЗ с разориентациями  $84^\circ$  и  $46^\circ$  показаны на рис. 1 при  $T_{w84^\circ}$  and  $T_{w46^\circ}$  [18]). В области (Zn) + Al ниже эвтектической температуры  $T_e = 381^\circ\text{C}$  и выше монотектоидной температуры  $T_{\text{mon}} = 277^\circ\text{C}$  происходит другой переход смачивания ГЗ. ГЗ (Zn)/(Zn) может частично или полностью смачивается слоем второй твердой фазы Al [27]. Ниже  $T_{wsZn} = 290^\circ\text{C}$  наблюдаются только ГЗ (Zn)/(Zn), частично смоченные второй твердой фазой А. Выше  $T_{wsZn} = 290^\circ\text{C}$  количество ГЗ (Zn)/(Zn), полностью смоченных толстым непрерывным слоем Al, возрастает с увеличением температуры. В области Al + (Zn) ниже монотектоидной температуры  $T_{\text{mon}} = 277^\circ\text{C}$  средний контактный угол между ГЗ Al/Al и частицами(Zn) уменьшается с понижением температуры [28]. Ниже  $T_{wsAl} = 205^\circ\text{C}$  появляются первые ГЗ Al/Al, полностью смоченные сплошным слоем (Zn).

В соответствии с обобщенной фазовой диаграммой смачивания [2], показанной на рисунке 1g, линия переходов первого рода  $PW \leftrightarrow CW$  разделяется в критической конечной точке CEP на две: линию переходов первого рода  $PW \leftrightarrow PPW$  и линию непрерывных переходов  $PPW \leftrightarrow CW$ . В системе Al–Zn наблюдались переходы смачивания ГЗ жидкой фазой как первого, так и второго рода [18]. Вторая твердая фаза тоже может смачивать как ГЗ Al/Al, так и ГЗ и (Zn)/(Zn) [27]. Таким образом, целесообразно искать псевдонеполное смачивании ГЗ второй твердой фазой именно в этих сплавах. К сожалению, ниже  $200^\circ\text{C}$  диффузия в Al–Zn сплавах идет крайне медленно, и потому было невозможно изучить явления смачивания с использованием обычных термических отжигов за приемлемый срок ( $< 6$  месяцев). Поэтому вместо продолжительных отжигов мы использовали интенсивную пластическую деформации кручением под высоким давлением (КВД) для производства ультра-мелкозернистых поликристаллов при комнатной температуре.

В нашей предыдущей работе мы показали, что КВД литых сплавов Al–Zn вызывает ускоренный распад пересыщенных твердых растворов Al–Zn [29]. Вместо Al с растворенными 15 масс. % Zn после КВД появились зерна почти чистого Al и Zn. Краевой угол между зернами

Zn и границами зерен Al/Al, видимый на обычных ПЭМ микрофотографиях, составил около  $60^\circ$  и, следовательно, был далек от нуля [25, 29]. С другой стороны, ультра-мелкозернистые сплавы Al – 30 масс. % Zn после КВД обладают необычно высокой пластичностью при комнатной температуре [30, 31]. Мы предположили, что богатые цинком прослойки по границам будут как своего рода смазочный материал способствовать взаимному скольжению вдоль ГЗ Al/Al.

### Методика эксперимента

Сплав Al – 10 масс. % Zn был приготовлен из высокочистых компонентов (5N Al и Zn 5N5) с помощью индукционной плавки в вакууме. После выплавки его отливали в вакууме в водоохлаждаемые медные тигли с внутренним диаметром 10 мм. Деформация проводилась при комнатной температуре по методике КВД. Отливки нарезались на диски толщиной около 0,7 мм и диаметром 10 мм. Каждый диск помещался между двумя стальными бойками; приложенное давление было 6 ГПа, скорость деформации 1 об/мин. Деформация определялась количеством поворотов бойка  $N = 5$ . Аналитическая ПЭМ была выполнена с помощью микроскопа ARM200F JEOL, работающего при 200кВ. Высокоугловые темнопольные (HAADF) изображения были получены в режиме сканирования (STEM) с использованием размера зонда 0,2 нм с углом сходимости  $34$  мрад и углами сбора данных в диапазоне от  $80$  до  $300$  мрад.

### Результаты

Как и в работах [23, 32], пересыщенный твердый раствор в литых образцах почти полностью разпадался после КВД. Средний размер зерна в Al снизился с  $500$  мкм до деформации до  $800$  нм после КВД. Средний размер зерна в Zn снизился с  $5$  мкм до  $200$  нм. Рисунок 2а показывает изображение HAADF STEM, где контраст связан со средним локальным атомным номером. Таким образом, богатые цинком зоны выглядят более светлыми, в то время как более темные участки соответствуют алюминию. В нижней части микрофотографии видно светлое зерно цинка. Видна также граница зерен Al/Al. Она тянется от нижней к верхней части микрофотографии. В верхней части ГЗ полностью смочена слоем фазы с высоким содержанием Zn. Профиль интенсивности сигнала HAADF поперек ГЗ Al/Al (рис. 2b) показывает, что толщина слоя, богатого цинком, составляет около  $30$  нм (удлиненный прямоугольник на рис. 2а указывает местоположение профиля). На рисунках 2c и 2d показаны электронограммы с локальных участков (SAED) от левого и правого зерна алюминия на рисунке 2а, соответственно. Они позволяют определить нормаль к плоскости образца, соответственно  $[114]$  и  $[547]$ . Это означает, что ГЗ не является симметричной.

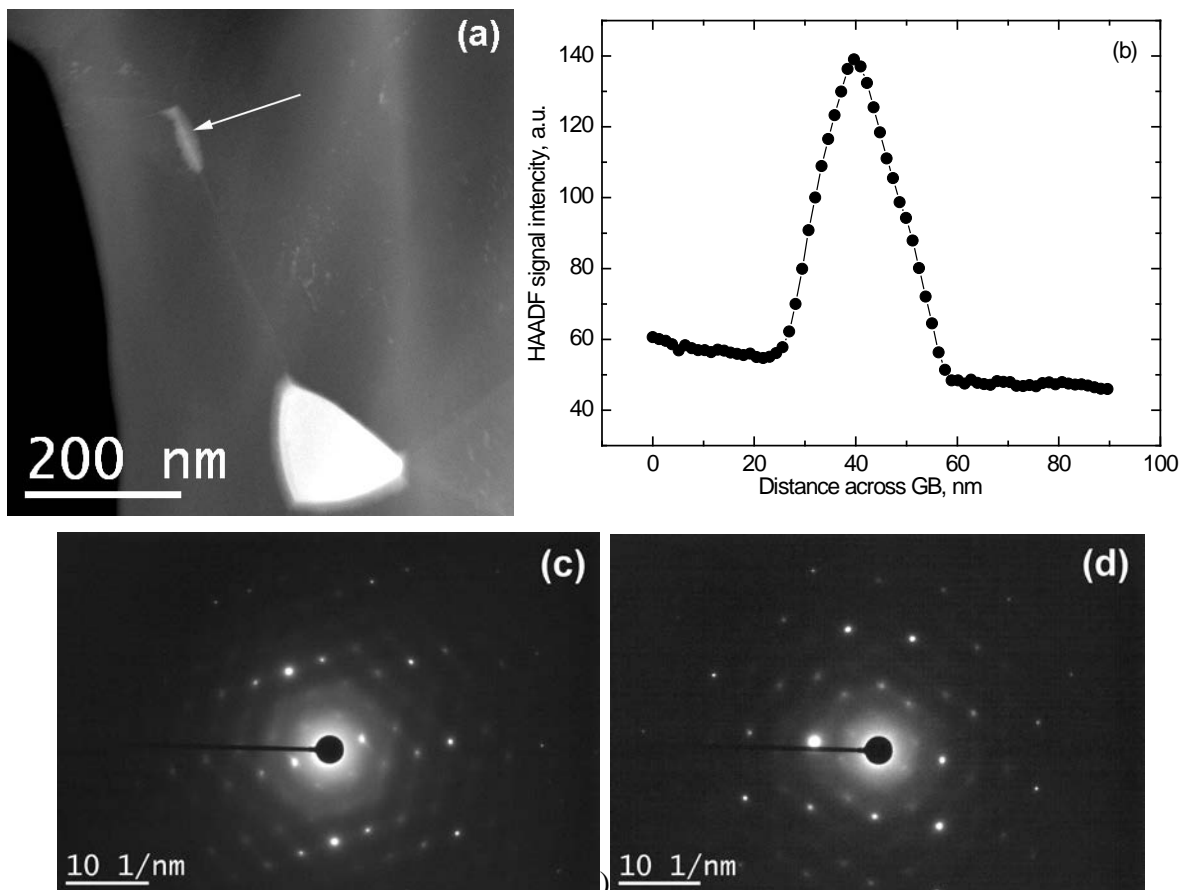


Рис. 2. (a) Изображение, полученное с помощью HAADF STEM в режиме Z-контраста. В нижней части снимка видно зерно цинка (светлое), от которого вверх тянется граница зерна Al/Al, полностью смоченная слоем с высоким содержанием цинка (отрезок в верхней части фотографии). (b) Интенсивность HAADF-сигнала вдоль профиля, перпендикулярного ГЗ Al/Al. Хорошо видно, что толщина богатого цинком слоя составляет около 30 нм. Стрелка на рисунке (a) указывает местоположение профиля HAADF. (c, d) Картины локальной микродифракции электронов (SAED) от левого и правого зерна Al. Векторы нормали к плоскостям, выходящим на поверхность: [114] и [547], соответственно.

На рисунке 3 приведено светлопольное изображение, показывающее зерно цинка (темное) в правой части и частично смоченную ГЗ Al/Al (начинается в левом нижнем углу снимка и тянется направо вверх). Краевой угол между частицей цинка и ГЗ Al/Al составляет около  $115^\circ$ . Интенсивность HAADF сигнала в профиле, перпендикулярном этой ГЗ, не обнаруживает обогащения ГЗ цинком. Этот случай соответствует неполному смачиванию ГЗ Al/Al фазой, богатой цинком. Электронограммы с локальных участков (SAED) от верхнего и нижнего зерна Al приведены на рисунках 3c и 3d. Соответствующие нормали к плоскости образца определяются как [001] и [114].

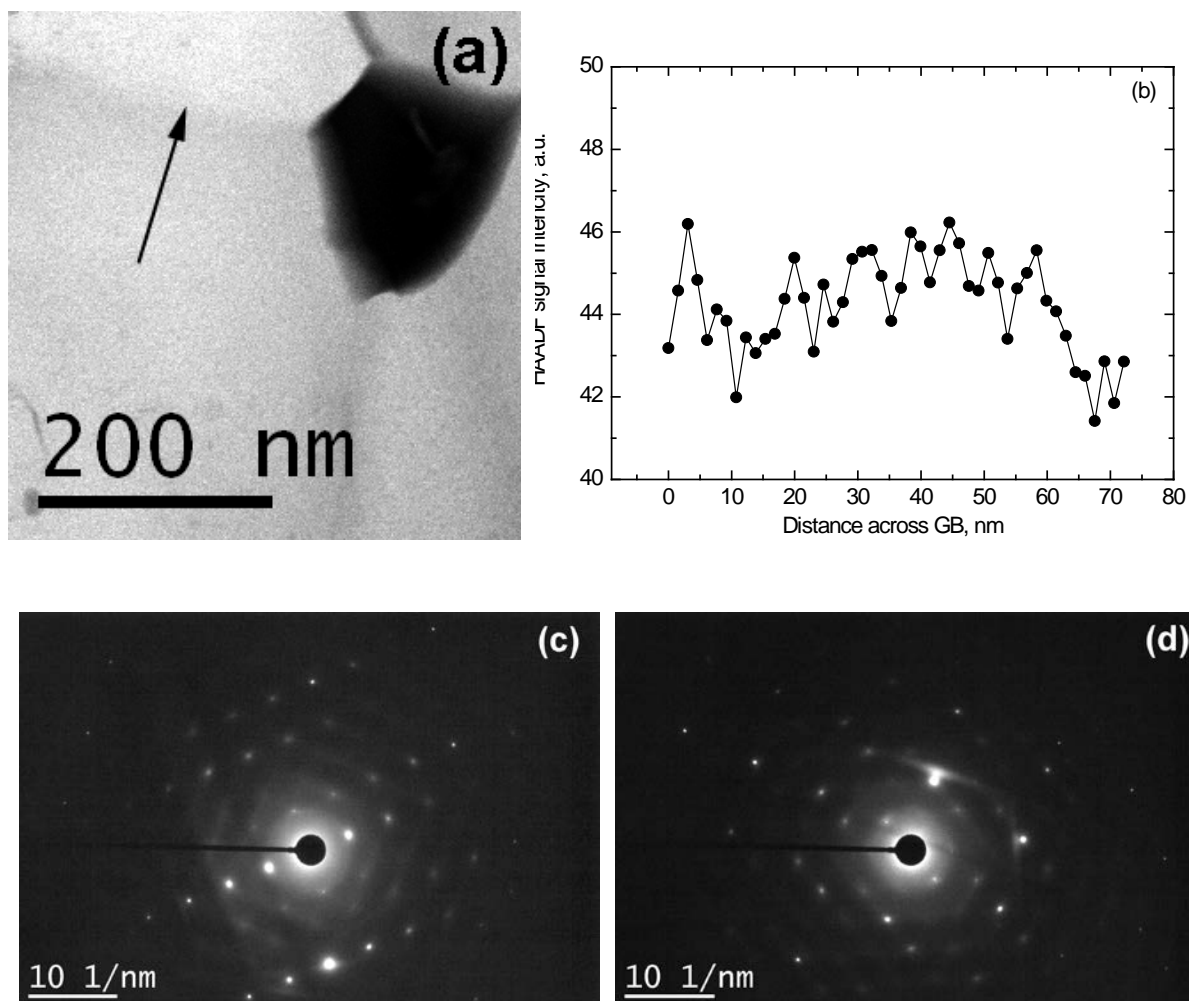


Рис. 3. (a) Светлопольное изображение в режиме STEM, показывающее зерно цинка (темное) в правой части микрофотографии и частично смоченную ГЗ Al/Al, которая тянется слева направо в верхней части микрофотографии. (b) Интенсивность HAADF-сигнала вдоль профиля, перпендикулярного ГЗ Al/Al. Хорошо видно, что на ГЗ нет обогащения цинком. Стрелка указывает местоположение профиля HAADF. (c, d) Картины локальной микродифракции электронов (SAED) от верхнего и нижнего зерна Al. Векторы нормали к плоскостям, выходящим на поверхность: [114] и [547], соответственно.

На рисунке 4 показан случай двух псевдонеполно смоченных ГЗ. Светлопольное STEM изображение на рисунке 4a показывает зерно цинка (темное) в средней нижней части снимка и две псевдонеполно смоченные границы зерен Al/Al (направлены от середины вверх влево и вправо). Два соответствующих HAADF STEM изображения, полученные в режиме Z-контраста, приведены на рисунках 4b и 4c. Углы контакта между частицей цинка и ГЗ Al/Al составляют около  $110^\circ$  (левая ГЗ) и  $60^\circ$  (правая ГЗ). Эти ГЗ четко видны на изображении как яркие линии, что указывает на локальное обогащение цинком. The HAADF профили интенсивности сигнала на левой и правой ГЗ Al/Al на рисунках 4d и 4e содержат высокие,

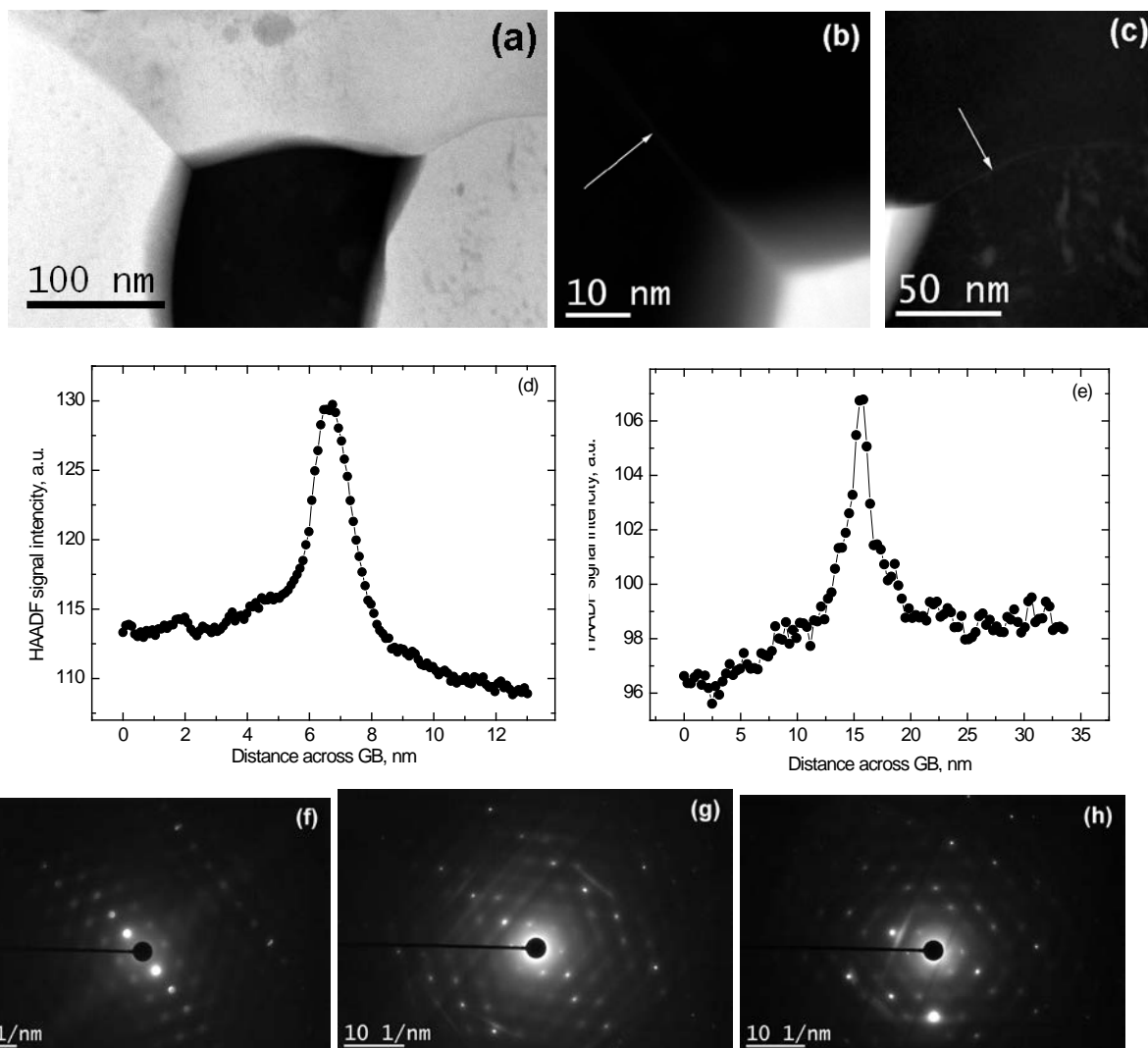


Рис. 4. (a) Светлопольное изображение в режиме STEM, показывающее зерно цинка (темное) в средней части микрофотографии и две частично смоченных ГЗ Al/Al, которые тянутся влеви и вправо в верхней части микрофотографии. (b, c) Изображения, полученные с помощью HAADF STEM в режиме Z-контраста для левой и правой ГЗ Al/Al, соответственно. (d, e) Профили интенсивности сигнала HAADF от левой и правой ГЗ Al/Al, соответственно, показывающие обогащенный цинком слой на ГЗ с толщиной 1-2 нм. Стрелки на рисю (b, c) указывают расположение профилей HAADF. (f, g, h) Картины локальной микродифракции электронов (SAED) от левого, среднего и правого зерен Al. Нормали к плоскости образца: [110], [111] и [114] соответственно.

но узкие максимумы. Эти профили показывают обогащенные цинком слои на ГЗ с толщиной 1-2 нм. Электронограммы с локальных участков (SAED) от левого, среднего и правого зерен алюминия приведены на рисунках 4f, 4g и 4h. Соответствующие нормали к плоскости образца: [110], [111] и [114]. Это означает, что обе ГЗ Al/Al не симметричны. На рисунке 5 показана HREM микрофотография одной из псевдонеполно смаченных ГЗ Al/Al. Оба зерна Al остаются кристаллическими, аморфных слоев на ГЗ нет.

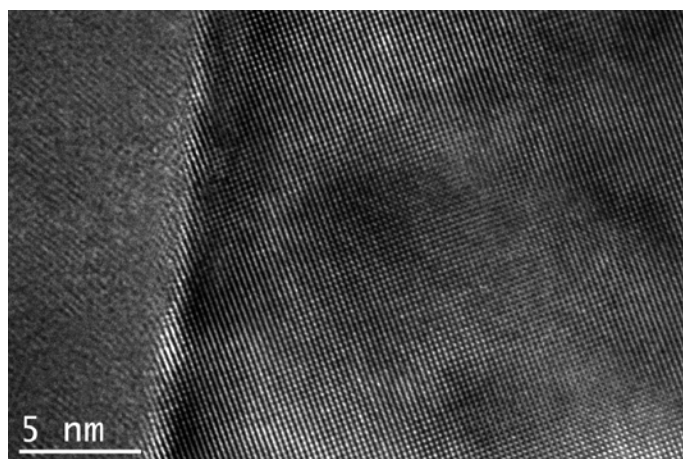


Рис. 5. Микрофотография одной из псевдонеполно смоченных ГЗ Al/Al, полученная с помощью электронной микроскопии высокого разрешения на инструменте ARM200F. Оба зерна алюминия остаются кристаллическими, аморфного слоя на ГЗ нет.

## Обсуждение

Прежде всего, мы должны подчеркнуть, что состояние материала, полученное после КВД (как объемных, так и зернограничных фаз) не соответствует равновесию при температуре и давлении КВД. В нашем случае оно отвечает стационарному состоянию, которое достигается в сплавах Al–Zn после  $\sim 1$  поворота наковален [23, 33]. Стационарное состояние при ИПД обычно наблюдается по достижении определенной степени деформации. Размер зерна, прочность, твердость, параметр дальнего порядка, состав фаз и т.д. при этом перестают изменяться с ростом деформации (т.е. количества проходов при равноканальном угловом прессовании, количества поворотов бойков при кручении под высоким давлением или количества проходов при накопительной прокатке).

Более того, в литературе можно найти многочисленные факты, свидетельствующие, что фазы в материале до и после ИПД различны [43, 44]. ИПД часто приводит к фазовым превращениям, таких как образование [44–52] или распад [53–55] пересыщенного твердого раствора, растворение фаз [56–68], разупорядочение упорядоченных фаз [59–71], аморфизации кристаллических фаз [72–80], синтеза низкотемпературных [61, 68], высокотемпературных аллотропических модификаций [81–83] или фаз высокого давления [84–92], и нанокристаллизацию в аморфной матрице [93–100]. ИПД при комнатной температуре  $T_{SPD}$  обычно приводит к очень быстрым фазовым превращениям. Это легко понять, если учесть высокую плотность образующихся дефектов, подобно тому, как это происходит при повышении температуры. Повышенное давление, напротив, приводит к уменьшению коэффициента диффузии и/или подвижности границ зерен [101, 102].



Другими словами, после ИПД в материале измельчаются зерна и образуются фазы, которые также могут сформироваться после длительного отжига при некоторой температуре  $T_{\text{eff}}$  с последующей закалкой. Не удивительно, что ИПД могут приводить не только к объемным, но и зернограничным фазовым превращениям.

Как показано в работах [2, 13], прямой переход  $PW \leftrightarrow CW$  может заменяться переходом в две стадии  $PW \leftrightarrow CCW \leftrightarrow CW$ , если соответствующая постоянная Хамакера  $A$  меняет знак с положительного на отрицательный. Постоянная Хамакера у алюминия всегда положительна  $A = 0.56 \pm 0.02 \cdot 10^{-21}$  Дж (твердое тело – расплав – вакуум) [103]. Постоянная Хамакера легкоплавких металлов с не-кубической решеткой зависит от индексов плоскости, выходящей на поверхность, может менять знак и становится отрицательной. А. Даль Корсо и Е. Тосатти [104] модифицировали хорошо известное уравнение Лифшица и соавт. [105] для расчета зависимости постоянной Хамакера от ориентации поверхности для некубических металлов как:

$$A = \frac{\hbar}{16\pi^2} \int_0^\infty d\xi \int_{-\pi}^\pi \frac{d\vartheta}{2\pi} \frac{\left[ \sqrt{\varepsilon_{xx} \varepsilon_{yy}^t(\vartheta)} - \varepsilon_c \right] (1 - \varepsilon_c)}{\left[ \sqrt{\varepsilon_{xx} \varepsilon_{yy}^t(\vartheta)} + \varepsilon_c \right] (1 + \varepsilon_c)}, \quad (2)$$

где  $\vartheta$  — угол поворота вокруг оси  $x$ ,  $\varepsilon$  — компоненты тензора диэлектрической проницаемости,  $\xi$  — частота Мацубара [104]. В результате они получили в своих расчетах отрицательные константы Хамакера, разные для разных кристаллографических граней. Так например, константа Хамакера для плоскостей (001) для галлия ( $A = -3.0 \pm 0.02 \cdot 10^{-21}$  Дж) и  $\beta$ -Sn ( $A = -0.45 \pm 0.1 \cdot 10^{-21}$  Дж) более отрицательны, чем для плоскости (010) ( $A = -2.5 \pm 0.02 \cdot 10^{-21}$  Дж для галлия and  $A = -0.38 \pm 0.1 \cdot 10^{-21}$  Дж для  $\beta$ -Sn) [23, 104]. Хотя Даль Корсо и Тосатти не рассчитали константу Хамакера для цинка, с этой точки зрения свойства цинка сравнимы со свойствами галлия, кадмия и  $\beta$ -Sn. Тем не менее, ситуация в нашем случае несколько иная, что у Даль Корсо и Тосатти. Они рассчитали константы Хамакера для конфигурации твердое тело/жидкость/газ, а в наших экспериментах мы имеем дело со своего рода «сэндвичем» (сплошной алюминий с небольшим количеством цинка) / (тонкий слой, богатый цинком) / (сплошной алюминий с небольшим количеством цинка). Тем не менее, сильно положительная постоянная Хамакера алюминия наряду с, вероятно, отрицательной константой Хамакера для цинка может создать условия, необходимые для псевдонеполного смачивания ГЗ Al/Al твердым цинком. Кроме того, поскольку для некубических металлов постоянная Хамакера сильно зависит от кристаллографической

плоскости, можно ожидать различия в псевдонеполном смачивании для ГЗ с различными разориентациями и ориентациями плоскости ГЗ. Таким образом, изменяя разориентацию и ориентацию ГЗ, можно было бы выполнить «тонкую настройку» постоянной Хамакера. Аналогичная настройка была выполнена для смачивания гексана на воде путем добавления к воде поваренной соли [106]. Это привело к переходу от прямого перехода  $PW \leftrightarrow CW$  к двухступенчатому переходу  $PW \leftrightarrow PPW \leftrightarrow CW$  (см. схему на рис. 1g). Это происходит потому, что изменения постоянная Хамакера меняет знак в точке CEP (рис. 1g) [107]. Существование точки CEP было предсказано Наканиши и Фишером [108]. Последовательность прямого перехода  $PW \leftrightarrow CW$  и двухступенчатого перехода  $PW \leftrightarrow PPW \leftrightarrow CW$  наблюдалась впервые в смеси алканов и воды [2].

Псевдонеполное смачивание технологически важно. Высокая пластичность ультрамелкозернистых сплавов Al–Zn при комнатной температуре открывает путь для развития новых легких сплавов [20, 21]. Тонкие межфазные слои в смеси рассола и алканов используются в нефтедобыче [2, 20]. Наличие тонких слоев, богатых кобальтом, между зёрнами карбида вольфрама обеспечивает одновременно высокую прочность и пластичность твердых сплавов WC–Co [109]. Слои неодима толщиной в несколько нанометров между зёрнами фазы  $Nd_2Fe_{14}B$  обеспечивают уникальные магнитные свойства сплавов Nd–Fe–B для постоянных магнитов [110]. Более того, поскольку постоянная Хамакера зависит от кристаллографической плоскости, можно ожидать разницу в псевдонеполном смачивании для ГЗ с различной энергией и различной кристаллографической разориентацией и ориентацией. Доля смоченных ГЗ важна для приложений. Количество ГЗ с высокой энергией (в том числе так называемых неравновесных ГЗ) сильно возрастает во всех режимах интенсивной пластической деформации (включая КВД) [111].

## Выводы

1. Интенсивная пластическая деформация сплавов Al–Zn кручением под высоким давлением приводит к образованию трех различных классов ГЗ Al/Al, смоченных твердой фазой, богатой цинком, а именно – полностью, частично и псевдонеполно смоченных.
2. Полностью смоченные ГЗ Al/Al покрыты слоем твердой фазы, богатой цинком, с толщиной более 30 нм. Частично смоченные ГЗ Al/Al лежат между частицами твердой фазы, богатой цинком, с контактным углом  $> 60^\circ$  и не содержат какой-либо измеримой концентрации цинка.

3. Псевдонеполно смоченные ГЗ Al/Al похожие на частично смоченные, они тоже расположены между частицами твердой фазы, богатой цинком, с контактным углом  $> 60^\circ$ . Тем не менее, они содержат тонкий слой фазы, богатой цинком, с равномерной толщиной 2-4 нм.
4. Наличием такого тонкого слоя, обогащенного цинком, в псевдонеполно смоченных ГЗ Al/Al можно объяснить необычайно высокую пластичность сплавов Al-Zn после кручения под высоким давлением.

### Благодарности

Авторы благодарят за финансовую поддержку The Allianz Industrie Forschung (проект FE.5150.0028.4067), программу EraNet.Rus (проект STProjects-219), Karlsruhe Nano Micro Facility, РФФИ (проект 13-08-90422) и Государственный фонд фундаментальных исследований Украины (грант Ф53/112-2013).

### Литература

- 1 Luo J. // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2007. Vol. 32, P. 67.
- 2 Rafai S., Bonn D., Bertrand E. and Meunier J. // *Phys. Rev. Lett.* 2004. Vol. 92, P. 245701.
- 3 Tang M., Carter W.C. and Cannon R.M. // *Phys. Rev. B* 2006. Vol. 73, P. 024102.
- 4 Luo J., Tang M., Cannon R.M., Carter W.C. and Chiang Y.M. // *Mater. Sci. Eng. A* 2006. Vol. 422, P. 19.
- 5 Kaplan W.D., Chatain D., Wynblatt P. and Carter W.C. // *J. Mater. Sci.* 2013. Vol. 48, P. 5681.
- 6 Luo J., Chiang Y.M. and Cannon R.M. // *Langmuir* 2005. Vol. 21, P. 7358.
- 7 Straumal B.B., Baretzky B., Kogtenkova O.A., Straumal A.B. and Sidorenko A.S. // *J. Mater. Sci.* 2010. Vol. 45, P. 2057ю
- 8 Subramaniam A., Koch C.T., Cannon R.W. and Rühle M. // *Mater. Sci. Eng. A* 2006. Vol. 422, P. 3.
- 9 Tang M., Carter W.C. and Cannon R.W. // *J. Mater. Sci.* 2006. Vol. 41, P. 7691
- 10 Gu H., Cannon R.W., Tanaka I. and Rühle M. // *Mater. Sci. Eng. A* 2006. Vol. 422, P. 51.
- 11 Bonn D., Eggers J., Indekeu J., Meunier J. and Rolley E. // *Rev. Mod. Phys.* 2009. Vol. 81, P. 739.
- 12 Straumal B.B., Rodin A.O., Shotanov A.E., Straumal A.B., Kogtenkova O.A. and Baretzky B. // *Def. Diff. Forum* 2013. Vol. 333, P. 175

- 13 Brochard-Wyart F., di Meglio J.M., Quéré D. and de Gennes P.G. // *Langmuir* 1991. Vol. 7, P. 335.
- 14 de Gennes P.G. // *Rev. Mod. Phys.* 1985. Vol. 57, P. 827.
- 15 Cahn J.W. // *J. Chem. Phys.* 1977. Vol. 66, P. 3667.
- 16 Ebner C. and Saam W.F. // *Phys. Rev. Lett.* 1977. Vol. 38, P. 1486.
- 17 Straumal B.B., Gust W. and Watanabe T. // *Mater. Sci. Forum* 1999. Vol. 294/296. P. 411.
- 18 Straumal B.B., Gornakova A.S., Kogtenkova O.A., Protasova S.G., Sursaeva V.G. and Baretzky B. // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 78. P. 054202.
- 19 Straumal B., Rabkin E., Lojkowski W., Gust W. and Shvindlerman L.S. // *Acta mater.* 1997. Vol. 45, P. 1931.
- 20 Bertrand E., Dobbs H., Broseta D., Indekeu J., Bonn D. and Meunier J. // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 85, P. 1282.
- 21 Moon J., Garoff S., Wynblatt P. and Suter R. // *Langmuir* 2004. Vol. 20, P. 402.
- 22 Massalski TB (ed.) 1990) *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2<sup>nd</sup> ed. ASM International, Materials Park, OH, pp. 238–242.
- 23 Straumal B.B., Kogtenkova O.A., Protasova S.G., Zięba P., Czeppe T., Baretzky B. and Valiev R.Z. // *J. Mater. Sci.* 2011. Vol. 46, P. 4243.
- 24 Straumal B., Kogtenkova O., Protasova S., Mazilkin A., Zieba P., Czeppe T., Wojewoda-Budka J. and Faryna M. // *Mater. Sci. Eng. A* 2008. Vol. 495, P. 126.
- 25 Straumal B., Valiev R., Kogtenkova O., Zieba P., Czeppe T., Bielanska E. and Faryna M. // *Acta Mater.* 2008. Vol. 56, P. 6123.
- 26 Straumal B.B., Mazilkin A.A., Kogtenkova O.A., Protasova S.G. and Baretzky B. // *Phil. Mag. Lett.* 2007. Vol. 87, P. 423.
- 27 López G.A., Mittemeijer E.J. and Straumal B.B. // *Acta Mater.* 2004. Vol. 52. P. 4537.
- 28 Protasova S.G., Kogtenkova O.A., Straumal B.B., Zięba P. and Baretzky B. // *J. Mater. Sci.* 2011. Vol. 46. P. 4349.
- 29 Straumal B.B., Baretzky B., Mazilkin A.A., Phillipp F., Kogtenkova O.A., Volkov M.N., and Valiev R.Z. // *Acta Mater.* 2004. Vol. 52, P. 4469.
- 30 Valiev R.Z., Murashkin M.Yu. and Straumal B.B. // *Mater. Sci. Forum* 2009. Vol. 633-634, P. 321.
- 31 Valiev R.Z., Murashkin M.Y., Kilmametov A., Straumal B.B., Chinh N.Q. and Langdon T.G. // *J. Mater. Sci.* 2010. Vol. 45, P. 4718.
- 32 Straumal B.B., Mazilkin A.A., Baretzky B., Rabkin E. and Valiev R.Z. // *Mater. Trans.* 2012. Vol. 53, P. 63.

- 33 Sauvage X., Chbihi A. and Queleennec X. // *J. Phys.* 2010. Vol. 240, P. 012003.
- 34 Zhang H.W., Ohsaki S., Mitao S., Ohnuma A. and Hono K. // *Mater. Sci. Eng. A* 2006. Vol. 421, P. 191.
- 35 Lojkowski W., Djahanbakhsh M., Burkle G., Gierlotka S., Zielinski W. and Fecht H.J. // *Mater. Sci. Eng. A* 2001. Vol. 303, P. 197.
- 36 Hono K., Ohnuma M., Murayama M., Nishida S., Yoshie A. and Takahashi T. // *Scripta Mater.* 2001. Vol. 44, P. 977.
- 37 Taniyama A., Takayama T., Arai M. and Hamada T. // *Scripta Mater.* 2004. Vol. 51, P. 53.
- 38 Gavriljuk V.G. // *Mater. Sci. Eng. A* 2003. Vol. 345, P. 81.
- 39 Sauvage X., Queleennec X., Malandain J.J. and Pareige P. // *Scripta Mater.* 2006. Vol. 54, P. 1099.
- 40 Teplov V.A., Pilugin V.P., Gaviko V.S. and Chernyshov E.G. // *Phil. Mag. B* 1993. Vol. 68, P. 877.
- 41 Stolyarov V.V., Lapovok R., Brodova I.G. and Thomson P.F. // *Mater. Sci. Eng. A* 2003. Vol. 357, P. 159.
- 42 Sauvage X., Wetscher F. and Pareige P. // *Acta Mater.* 2005. Vol. 53, P. 2127.
- 43 Straumal B., Korneva A. and Zięba P. // *Arch. Civil. Mech. Eng.* 2014. doi:10.1016/j.acme.2013.07.002.
- 44 Mazilkin A.A., Straumal B.B., Rabkin E., Baretzky B., Enders S., Protasova S.G., Kogtenkova O.A. and Valiev R.Z. // *Acta Mater.* 2006. Vol. 54, P. 3933.
- 45 Straumal B.B., Protasova S.G., Mazilkin A.A., Rabkin E., Goll D., Schütz G., Baretzky B. and Valiev R.Z. // *J. Mater. Sci.* 2012. Vol. 47, P. 360.
- 46 Cepeda-Jiménez C.M., García-Infanta J.M., Zhilyaev A.P., Ruano O.A. and Carreño F. // *J. Alloys Comp.* 2011. Vol. 509, P. 636.
- 47 Ivanisenko Y., MacLaren I., Sauvage X., Valiev R.Z. and Fecht H.J. // *Acta Mater.* 2006. Vol. 54, P. 1659.
- 48 Sauvage X., Ivanisenko Y. // *J. Mater. Sci.* 2007. Vol. 42, P. 1615.
- 49 Ivanisenko Y., Lojkowski W., Valiev R.Z. and Fecht H.J. *Acta Mater.* // 2003. Vol. 51, P. 5555.
- 50 Sagaradze V.V., Morozov S.V., Shabashov V.A., Romashev L.N. and Kuznetsov R.I. // *Phys. Met. Metall.* 1988. Vol. 66, P. 328.
- 51 Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasova S.G., Dobatkin S.V., Rodin A.O., Baretzky B., Goll D. and Schütz G. // *Mater. Sci. Eng. A* 2009. Vol. 503, P. 185.
- 52 Sagaradze V.V. and Shabashov V.A. // *Nanostruct. Mater.* 1997. Vol. 9, P. 681.

- 53 Murayama M., Hono K. and Horita Z. // *Mater. Trans.* – JIM 1999. Vol. 40, P. 938.
- 54 Ohsaki S., Kato S., Tsuji N., Ohkubo T and Hono K. // *Acta Mater.* 2007. Vol. 55, P. 2885.
- 55 Sauvage X. and Pippan R. // *Mater. Sci. Eng. A* 2005. Vol. 410, P. 345.
- 56 Sauvage X., Genevois C., Da Costa G. and Pantsyrny V. // *Scripta Mater.* 2009. Vol. 61, P. 660.
- 57 Sauvage X., Lefebvre W., Genevois C., Ohsaki S. and Hono K. // *Scripta Mater.* 2009. Vol. 60, P. 1056.
- 58 Straumal B.B., Dobatkin S.V., Rodin A.O., Protasova S.G., Mazilkin A.A., Goll D. and Baretzky B. // *Adv. Eng. Mater.* 2011. Vol. 13, P. 463.
- 59 Korznikov A.V., Dimitrov O., Korznikova G.F., Dallas J.P., Quivy A., Valiev R.Z. and Mukherjee A. // *Nanostruct. Mater.* 1999. Vol. 11, P. 17.
- 60 Korznikov A.V., Tram G., Dimitrov O., Korznikova G.F., Idrisova S.R. and Pakiela Z. // *Acta Mater.* 2001. Vol. 49, P. 663.
- 61 Rentenberger C. and Karnthaler H.P. // *Acta Mater.* 2008. Vol. 56, P. 2526.
- 62 Sergueeva A.V., Song C., Valiev R.Z. and Mukherjee A.K. // *Mater. Sci. Eng. A* 2003. Vol. 339, P. 159.
- 63 Prokoshkin S.D., Khmelevskaya I.Yu., Dobatkin S.V., Trubitsyna I.B., Tatyatin E.V., Stolyarov V.V. and Prokofiev E.A. // *Acta Mater.* 2005. Vol. 53, P. 2703.
- 64 Sauvage X., Renaud L., Deconihout B., Blavette D., Ping D.H. and Hono K. // *Acta Mater.* 2001. Vol. 49, P. 389.
- 65 Miyazaki T., Terada D., Miyajima Y., Suryanarayana C., Murao R., Yokoyama Y., Sugiyama K., Umemoto M., Todaka T. and Tsuji N. // *J. Mater. Sci.* 2011. Vol. 46, P. 4296.
- 66 Mazilkin A.A., Abrosimova G.E., Protasova S.G., Straumal B.B., Schütz G., Dobatkin S.V. and Bakai A.S. // *J. Mater. Sci.* 2011. Vol. 46, P. 4336.
- 67 Stolyarov V.V., Gunderov D.V., Popov A.G., Gaviko V.S. and Ermolenko A.S. // *J. Alloys Comp.* 1998. Vol. 281, P. 69.
- 68 Matsuura Y., Hirose S., Yamamoto H., Fujimira S., Sagawa M. and Osamura K. // *Jap. J. Appl. Phys. Part 2 – Lett.* 1985. Vol. 24, P. L635.
- 69 Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasova S.G., Goll D., Baretzky B., Bakai A.S. and Dobatkin S.V. // *Kovove Mater. Metall. Mater.* 2011. Vol. 49, P. 17.
- 70 Révész Á., Hóbor S., Lábár J.L., Zhilyaev A.P. and Kovács Zs. // *J. Appl. Phys.* 2006. Vol. 100, P. 103522.
- 71 MacLaren I., Ivanisenko Y., Valiev R.Z. and Fecht H.J. // *J. Phys.* 2006. Vol. 26, P. 335.

- 72 Ivanisenko Y., MacLaren I., Sauvage X., Valiev R.Z. and Fecht H.J. // *Sol. State Phen.* 2006. Vol. 114, P. 133.
- 73 Ivanisenko Y., MacLaren I., Sauvage X., Valiev R.Z. and Fecht H.J. // *Acta Mater.* 2006. Vol. 54, P. 1659.
- 74 Zhilyaev A.P., Sabirov I., González-Doncel G., Molina-Aldareguía J., Srinivasarao B. and Pérez-Prado M.T. // *Mater. Sci. Eng. A* 2011. Vol. 528, P. 3496.
- 75 Zhilyaev A.P., Sharafutdinov A.V. and Pérez-Prado M.T. // *Adv. Eng. Mater.* 2010. Vol. 12, P. 754.
- 76 Zhilyaev A.P., Gálvezc F., Sharafutdinov A.V. and Pérez-Prado M.T. // *Mater. Sci. Eng. A* 2010. Vol. 527, P. 3918.
- 77 Pérez-Prado M.T., Sharafutdinov A.V. and Zhilyaev A.P. // *Mater. Lett.* 2010. Vol. 64, P. 211.
- 78 Pérez-Prado M.T. and Zhilyaev A.P. // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 102, P. 175504.
- 79 Edalati K., Horita Z. and Mine Y. // *Mater. Sci. Eng. A* 2010. Vol. 527, P. 2136.
- 80 Edalati K., Horita Z., Yagi S. and Matsubara E. // *Mater. Sci. Eng. A* 2009. Vol. 523, P. 277.
- 81 Edalati K., Matsubara E. and Horita Z. // *Metal. Mater. Trans. A* 2009. Vol. 40, P. 2079.
- 82 Ivanisenko Y., Kilmametov A., Roesner H. and Valiev R.Z. // *Int. J. Mater. Res.* 2008. Vol. 99, P. 36.
- 83 Glezer A.M., Plotnikova M.R., Shalimova A.V. and Dobatkin S.V. // *Bull. Russ. Ac. Sci. Phys.* 2009. Vol. 73, P. 1233.
- 84 Hóbor S., Révész Á., Zhilyaev A.P. and Kovács Zs. // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2008. Vol. 18, P. 590.
- 85 Kovács Zs., Henits P., Zhilyaev A.P. and Révész Á. // *Scripta Mater.* 2006. Vol. 54, P. 1733.
- 86 Abrosimova G.E., Aronin A.S., Dobatkin S.V., Kaloshkin S.D., Matveev D.V., Rybchenko O.G., Tatyannin E.V. and Zverkova I.I. // *J. Metastab. Nanocryst. Mater.* 2005. Vol. 24, P. 69.
- 87 Révész Á., Schafler E. and Kovács Zs. // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 92, P. 011910.
- 88 Hóbor S., Kovács Zs., Zhilyaev A.P., Varga L.K., Szabó P.J. and Révész Á. // *J. Phys.* 2010. Vol. 240, P. 012153.
- 89 Hóbor S., Révész Á., Szabó P.J., Zhilyaev A.P., Kovács Kis V., Lábár J.L. and Kovács Zs. // *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 104, P. 033525.
- 90 Henits P., Révész Á., Zhilyaev A.P. and Kovács Zs. // *J. Alloys Comp.* 2008. Vol. 461, P. 195.
- 91 Straumal B.B., Klinger L.M. and Shvindlerman L.S. // *Scripta metall.* 1983. Vol. 17, P. 275.
- 92 Molodov D.A., Straumal B.B. and Shvindlerman L.S. // *Scripta metal.* 1984. Vol. 18, P. 207.



- 93 Chen X.J., Levi A.C. and Tosatti E. // Surf. Sci. 1991. Vol. 251/252, P. 641.
- 94 dal Corso A. and Tosatti E. // Phys. Rev. B 1993. Vol. 47, 9742.
- 95 Lifshitz E.M. // ЖЭТФ 1955. Vol. 29, P. 94Sov. Phys. JETP 1956. Vol. 2, P. 73.
- 96 Straumal B.B., Klinger L.M. and Shvindlerman L.S. // Acta metall.1984. Vol. 32, P. 1355.
- 97 Shahidzadeh N., Bonn D., Ragil K., Broseta D. and Meunier J. // Phys. Rev. Lett. 1998. Vol. 80, P. 3992.
- 98 Ragil K., Meunier J., Broseta D., Indekeu J.O. and Bonn D. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77, P. 1532.
- 99 Nakanishi H. and Fisher M.E. // Phys. Rev. Lett. 1982. Vol. 9, P. 1565.
- 100 Konyashin I., Ries B., Lachmann F., Cooper R., Mazilkin A., Straumal B. and Aretz A. // Int. J. Refrac. Metals Hard Mater. 2008. Vol. 26, P. 583.
- 101 Yu L.Q., Zhong X.L., Zhang Y.P., Yan Y.G., Zhen Y.H. and Zakotnik M. // J. Magn. Magn. Mater. 2011. Vol. 323, P. 1152.
- 102 Wei Q., Pan Z.L., Wu X.L., Schuster B.E., Kecskes L.J. and Valiev R.Z. // Acta Mater. 2011. Vol. 59, P. 2423.

# ЗЕРНОГРАНИЧНЫЕ ПРОСЛОЙКИ ВТОРОЙ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ В СПЛАВАХ ТИТАНА

А.С. Горнакова<sup>1,\*</sup>, К.И. Колесникова<sup>2</sup>, С.И. Прокофьев<sup>1</sup>, Б.Б. Страумал<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва*

\*e-mail: [alenahas@issp.ac.ru](mailto:alenahas@issp.ac.ru)

Исследована микроструктура поликристаллических сплавов титана с 2, 4 и 5,5 вес. % хромом, 2, 4 вес. % кобальтом и 2, 3 вес. % медью. Проведены серии длительных изотермических отжигов этих сплавов в интервале температур от 600 до 850°C (в вакууме). Построены температурные зависимости доли смоченных границ зёрен и среднего контактного угла. Результаты микроструктурных исследований показали, что сильное влияние на образование зернограничных прослоек оказывает второй компонент и его концентрация.

## Введение

Титан и его сплавы нашли широкое применение в технике ввиду своей высокой механической прочности, сохраняющейся при высоких температурах, коррозионной стойкости, жаропрочности, удельной прочности, малой плотности и прочих полезных свойств [1]. Высокая стоимость титана и его сплавов во многих случаях компенсируется их большей работоспособностью, а в некоторых случаях они являются единственным материалом, из которого можно изготовить оборудование или конструкции, способные работать в тяжелых условиях. Микроструктура титановых сплавов формируется в процессе горячей деформации и, в отличие от стали, тип структуры не претерпевает существенных изменений в процессе термической обработки. Механические и другие эксплуатационные свойства титановых сплавов сильно зависят от структуры и морфологии составляющих фаз [2–4]. Морфология фаз в титановых сплавах может определяться не только объёмными фазовыми переходами, но и обнаруженными недавно зернограничными фазовыми превращениями [5].

Известно, что в целом ряде систем могут происходить так называемые зернограничные фазовые переходы смачивания. Выше некоторой температуры (температура зернограничного фазового перехода смачивания) на границах зёрен образуются равновесные прослойки второй фазы (расплава или второй твердой фазы), которые отделяют зёрна первой фазы друг от друга. Такие зернограничные фазовые превращения сильно изменяют как микроструктуру, так и свойства двухфазных материалов. Образование термодинамически

равновесных прослоек второй фазы выше температуры зернограницного фазового перехода смачивания изменяет механические свойства материала (может приводить как к сверхпластичности, так и к охрупчиванию), влияет на коррозионную стойкость, диффузионную проницаемость, рекристаллизацию и рост зерен, электрическое сопротивление материала и т.д.

Недавно было обнаружено принципиально новое явление: фазовые переходы смачивания границ зерен прослойками второй твердой фазы [6-8]. Оно состоит в том, что в двухфазных областях фазовых диаграмм вторая твердая фаза может располагаться по границам зерен первой как в виде равновесных тонких или толстых прослоек, так и в виде отдельных линзовидных частиц. Морфология второй фазы определяется соотношением энергий границ зёрен и межфазных границ и может зависеть как от температуры, так и от давления или концентрации легирующих элементов.

### **Методика экспериментов**

Была изучена микроструктура поликристаллических сплавов титана с 2, 4 и 5,5 вес. % хромом, 2, 4 вес.% кобальтом и 2, 3 вес. % медью (4N Ti, 4N Cr, 4N Co и 4N Cu). Для исследования микроструктуры методом индукционного плавления в вакууме были приготовлены двухкомпонентные сплавы. Из полученных стержней были нарезаны шайбы толщиной 3 мм и диаметром 10 мм. Затем поликристаллические образцы запаивались в кварцевые ампулы ( $P = 4 \cdot 10^{-4}$  Па) и отжигались в двухфазной области  $\alpha$ -Ti +  $\beta$ -Ti, в интервале температур от 600 до 850°C в течении 720-860 часов. После закалки в воду микроструктуру поликристаллических образцов исследовали с помощью: 1) сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega TS5130 MM Oxford Instruments (позволяет выполнять фазовый анализ) и 2) оптического микроскопа Neophot-32 с камерой 10 Mpix Canon Digital Rebel XT.

### **Результаты и обсуждение**

На рисунке 1 представлены оптические микрофотографии сплава Ti-4 масс.% Co литого и отожженного. На всех микрофотография светлая область — это гексагональная ( $\alpha$ Ti) фаза, а тёмная — кубическая фаза ( $\beta$ Ti, X), где X – Cr, Co и Cu. По серии микрофотографий, сделанных для каждой температуры отжига, производился подсчет доли полностью смоченных границ зерен (не менее 100 границ). Результаты подсчетов представлены на рисунке 3.

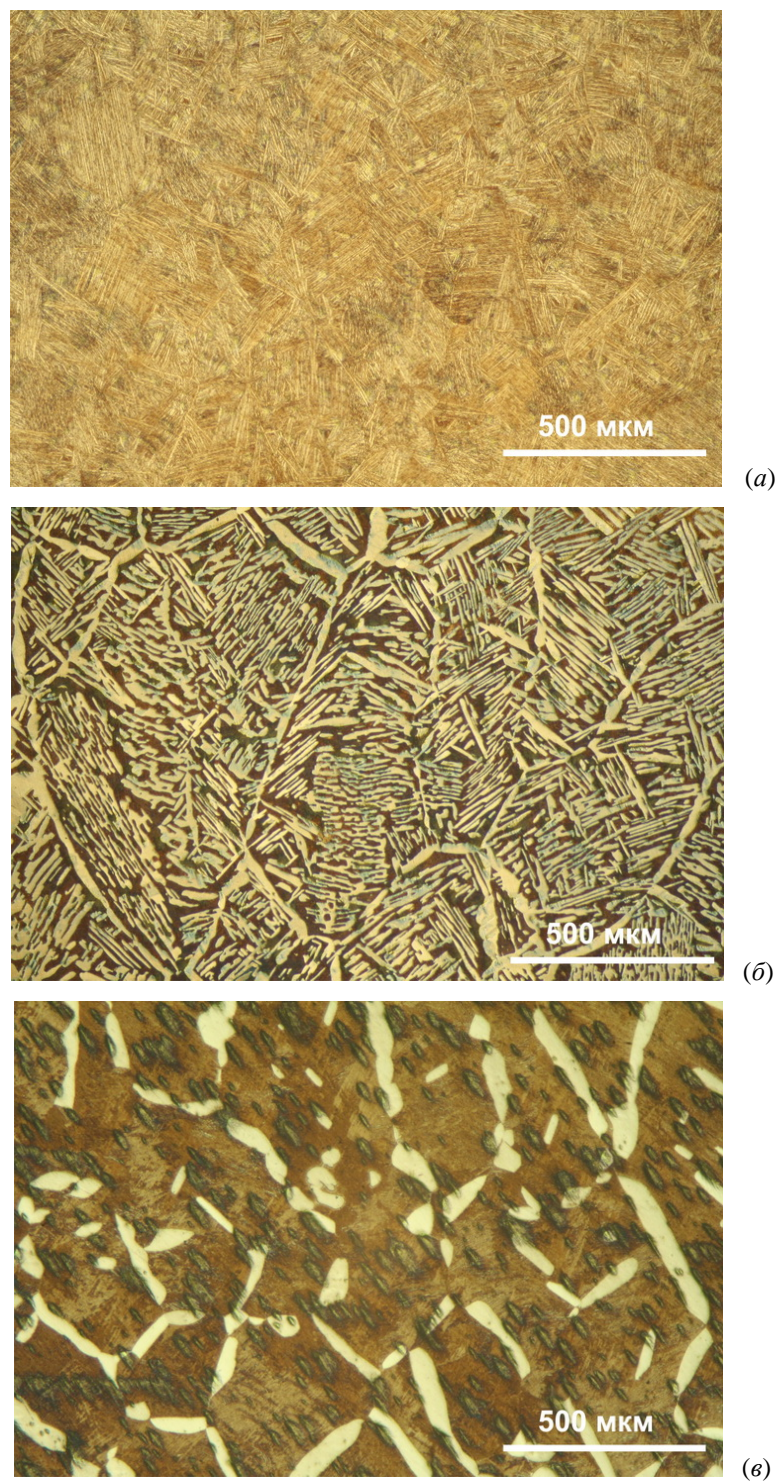


Рис. 1. Оптические микрофотографии сплава Ti–4 масс.% Co: (а) литой, (б)  $T = 690^{\circ}\text{C}$  (720 часов), (в)  $T = 780^{\circ}\text{C}$  (780 часов).

На рисунке 2 представлены результаты сканирования границы и зерна в сплаве Ti–4 вес. % Co. По этим данным можно сделать следующие выводы: 1) ( $\alpha\text{Ti}$ ) смачивает ( $\beta\text{-Ti, Co}$ ), то есть на границе зерен (светло-серая область) находится чистый титан,

а зёрна (темно-серая область) представляют собой эвтектоидную смесь, образовавшуюся из  $(\beta\text{Ti}, \text{Co})$  при охлаждении; 2) распределение кобальта по зерну равномерно, что свидетельствует о равновесном состоянии компонентов в образце.

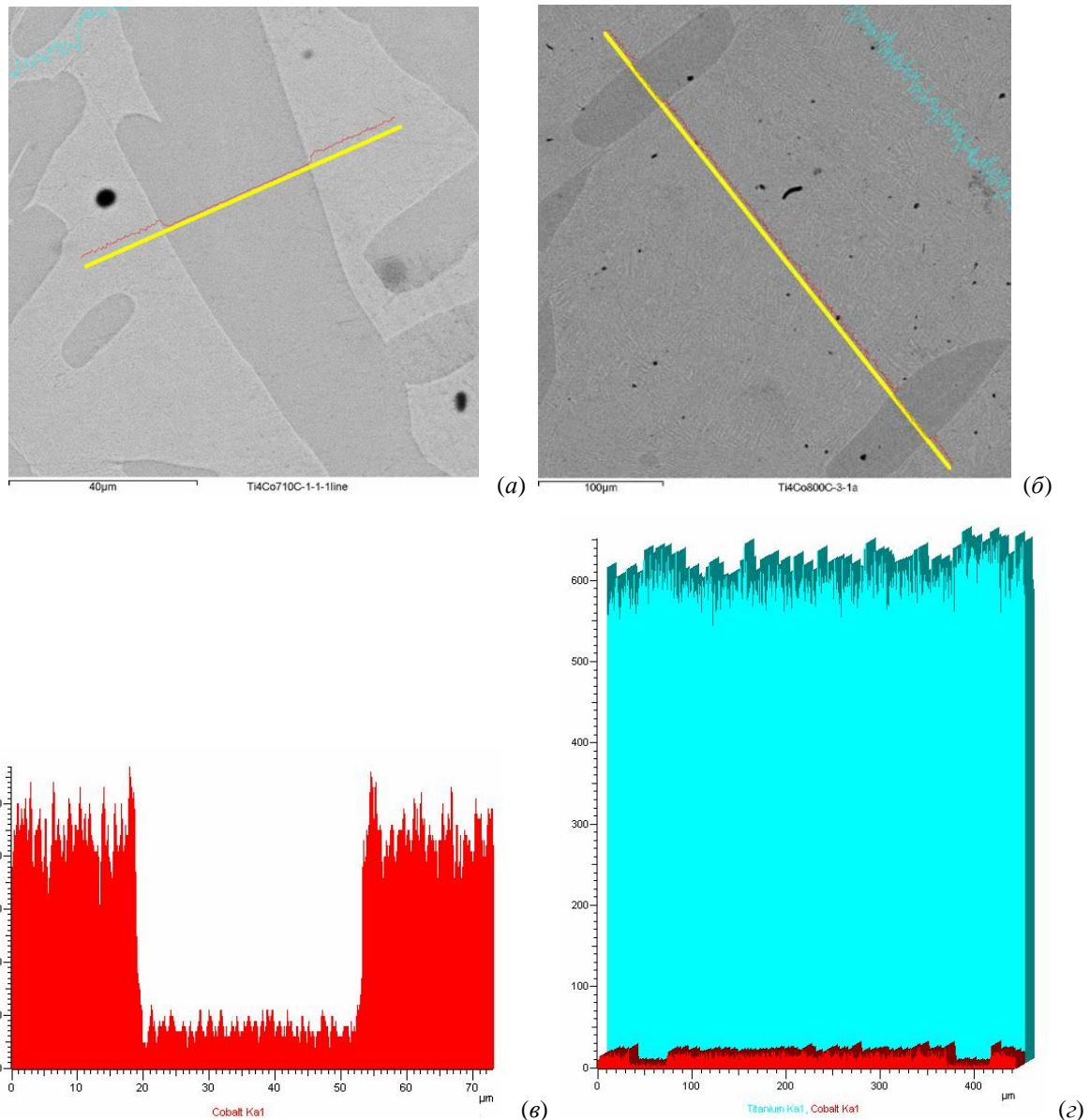
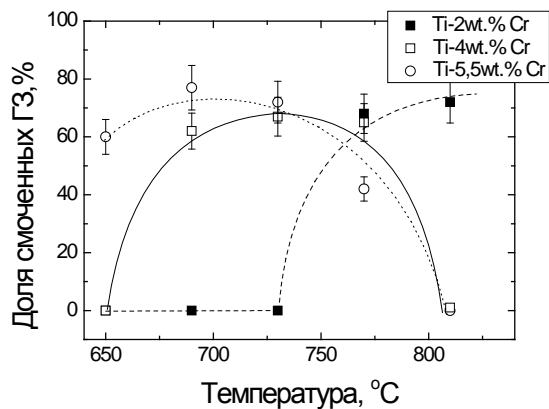


Рис. 2. Результаты сканирования границы (а, в) и зерна (б, г) в сплаве Ti–4 вес. % Co отожженного при температуре  $T = 720^\circ\text{C}$  (720 часов) (а, б), и  $T = 810^\circ\text{C}$  (720 часов) (в, г).

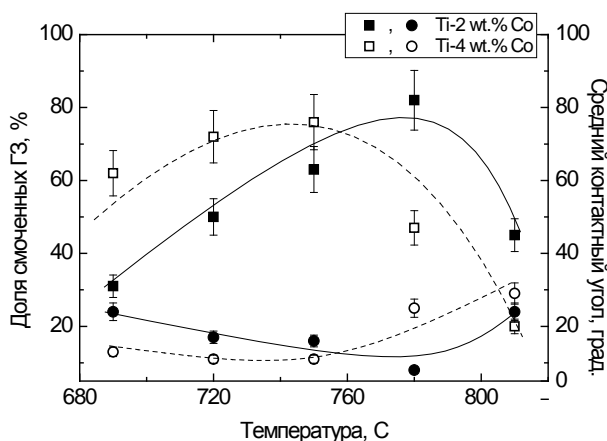
Рассмотрим более подробно систему титан-кобальт. На рисунке 3б представлены две температурные зависимости: доли полностью смоченных границ зерен и средний контактный угол. Для обоих исследуемых сплавов доля смоченных границ зёрен растёт с увеличением температуры отжига, и значение среднего контактного угла падает и стремится к нулю. Дальнейшие отжиги приближают нас к линии сольвуса, и количество



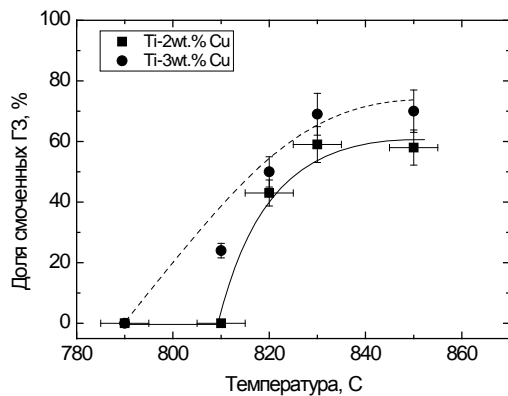
смачивающей фазы ( $\alpha$ Ti) уменьшается. Поэтому доля полностью смоченных границ зерен падает с увеличением температуры отжига, а значение среднего контактного угла растет. В результате, зависимость имеет ярко выраженный вид купола. Полный купол представлен для системы титан-хром. Чем больше доля второй фазы, тем ниже температура смачивания (рис. 3а). Для систем титан-медь (рис. 3в) видна лишь часть купола.



(а)



(б)



(в)

Рис. 3. Температурные зависимости для доли смоченных границ зерен и среднего контактного угла (а) Ti–Cr, (б) Ti–Co и (в) Ti–Cu.

## Выводы

1. Во всех исследованных сплавах было обнаружено зернограничное смачивание.
2. Обнаружено, что доля границ зёрен, полностью покрытых непрерывным слоем ( $\alpha\text{Ti}$ ), зависит от температуры немонотонно.
3. Чем больше доля второй фазы, тем раньше появляются первые смоченный границы зерен в сплаве.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 12-03-00894).

## Литература

1. Солонина О.П., Глазунов С.Г. Жаропрочные титановые сплавы. М.: Metallurgy, 1976.
2. Кайбышев О.А., Утяшев Ф.З. Сверхпластичность, измельчение структуры и обработка труднодеформируемых сплавов. М.: Наука, 2002.
3. Кайбышев О.А. Сверхпластичность промышленных сплавов. М.: Metallurgy. 1984.
4. Кайбышев О.А. Пластичность и сверхпластичность металлов. М.: Metallurgy, 1975.
5. Страумал Б.Б. Фазовые переходы на границах зерен. М.: Наука, 2003.
6. Горнакова А.С., Страумал Б.Б., Петелин А.П., Страумал А.Б. // Известия РАН. Серия физическая. 2012. Т. 76. С. 114-117.
7. Straumal B.B., Gornakova A.S., Kogtenkova O.A., Protasova S.G., Sursaeva V.G., Baretzky B. // Physical Review B. 2008. Vol. 78. Art. no. 054202.
8. Горнакова А.С., Семенов В.Н., Афоникова Н.С., Тимонина А.В., Страумал Б.Б. // Вестник ТГУ. Серия: Естественные и технические науки. 2013. Т. 18. С. 1833-1834.

# ЛАТЕРАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ ГАЛОГЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ Au(111) ПРИ НИЗКОЙ СТЕПЕНИ ПОКРЫТИЯ

В.В. Желтов<sup>1</sup>, Б.В. Андрияшечкин<sup>1</sup>, Г.М. Жидомиров<sup>1,2</sup>, К.Н. Ельцов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва*

<sup>2</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск*

Методом функционала плотности проведено изучение латерального взаимодействия между атомами галогенов на поверхности Au(111) при низкой степени покрытия  $\theta \sim 0.1$  МС. Расчеты показывают, что преобладание непрямого упругого взаимодействия (притяжения) между адатомами имеет общий характер для всех галогенов: фтора, хлора, брома и йода. Данное взаимодействие способствует формированию гораздо меньших расстояний между атомами галогена, чем в двумерной решетке Au(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Hal при степени покрытия  $\theta = 0.33$  МС.

## 1. Введение

Системы галоген/металл давно привлекают внимание исследователей в первую очередь в качестве модельных объектов [1, 2], поскольку позволяют изучать общие закономерности явления хемосорбции и химических гетерогенных реакций при изменении такого параметра как размер атома при наличии однотипной внешней электронной оболочки. Помимо академического интереса системы галоген / металл привлекают внимание своими приложениями в различных технологических областях, прежде всего в гетерогенном катализе, где галогены зачастую выступают в роли промоутеров или ингибиторов различных катализаторов на основе переходных металлов. В частности, хлор может существенно увеличивать селективность реакции канала полного окисления олефинов на золотом катализаторе [3] и селективность такого промышленно важного процесса как эпексидирование этилена на серебряном катализаторе [4].

При изучении различных свойств поверхности, в том числе и каталитической активности, необходимо учитывать латеральное взаимодействие между адсорбированными частицами, так как данное взаимодействие оказывает существенное влияние практически на все явления на поверхности: фазовые переходы в адсорбированном слое, диффузию адатомов, химические реакции на поверхности и т.п. В исследуемых системах существенный вклад в латеральное взаимодействие могут вносить взаимодействия через подложку (непрямые взаимодействия) [5]. В литературе практически отсутствуют данные по латеральному взаимодействию галогенов, адсорбированных на поверхности



благородных металлов. Существует лишь несколько СТМ-исследований, косвенно подтверждающих наличие притяжения между атомами галогенов [6–8]. В работе [9] на основании данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии была проведена оценка величины взаимодействия между атомами йода, адсорбированными на поверхностях Ag(111) и Cu(111). Авторы [9] показали, что между атомами йода на поверхности Ag(111) и Cu(111) существует притяжение величиной  $\approx 25$  мэВ (на коротких расстояниях), которое обусловлено взаимодействием через подложку. В то же время в большинстве работ по исследованию систем галоген/металл негласно полагается, что между атомами галогенов на поверхности металлов преобладает диполь–дипольное отталкивание в силу высокой электроотрицательности галогенов, откуда следует, что при низкой степени покрытия (меньше монослоя) не должны образовываться упорядоченные плотноупакованные локальные структуры.

Теоретические исследования межатомного взаимодействия *abinitio* затруднены в силу необходимости использования ячеек больших размеров ( $5 \times 5$  и более), поэтому до недавнего времени подобные расчеты не проводились. Однако с развитием вычислительной техники данные расчеты стали возможными. Подобные расчеты с использованием теории функционала плотности (ТФП) были проведены нами для интерпретации экспериментальных результатов, полученных методом низкотемпературной сканирующей туннельной микроскопии (НТСТМ) для адсорбции хлора на поверхности Au(111) при низких степенях покрытия,  $\theta \sim 0.1$  монослоя (МС)[10]. Эксперименты показали, что атомы хлора наряду с формированием островков соразмерной фазы  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  формируют цепочечные структуры. При этом некоторые расстояния между атомами хлора в цепочках, равные  $3.8 \text{ \AA}$ , оказались существенно меньше соответствующих расстояний ( $5.0 \text{ \AA}$ ) в фазе  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  ( $\theta = 0.33$  МС). Нами получено хорошее соответствие между экспериментом и вычислениями [10]. Подробно было изучено латеральное взаимодействие между атомами хлора и было установлено, что возникновение anomalously малых расстояний вызвано влиянием непрямого упругого взаимодействия за счет искажения атомной структуры подложки и что данный вид взаимодействия также способствует формированию цепочечных (1D) структур.

Подобное сопоставление вкладов не прямых взаимодействий с использованием ТФП проводились также для систем металл/металл: Al/Al(111), Cu/Cu(111) [10], Ag/Ag(111) [11–13]. Было показано, что упругий вклад может быть заметным на коротких и средних расстояниях между атомами, хотя в данных системах основной вклад в энергию

взаимодействия все же вносит не прямое электронное взаимодействие без искажения атомной решетки подложки.

В этой связи небезынтересно выяснить, является ли система Cl/Au(111) уникальным объектом, в котором упругое не прямое взаимодействие между атомами хлора является доминирующим и определяет атомную структуру возникающих поверхностных объектов, или это характерная особенность взаимодействия именно галогенов с поверхностью металлов, в частности, с поверхностью золота. В настоящей статье представлено систематическое исследование методом ТФП адсорбции галогенов на поверхности Au(111) при низкой степени покрытия. Показано, что для всех галогенов не прямое упругое взаимодействие вносит существенный вклад в энергию парного взаимодействия между адсорбированными атомами. Данное взаимодействие способствует формированию аномально малых расстояний между атомами галогенов по сравнению с характерным расстоянием в фазе  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ .

## 2. Методика расчетов

Все ТФП-расчеты выполнялись с использованием программного пакета VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [14–17], псевдопотенциалов PAW [18] и обменно-корреляционного функционала PBE [19]. Энергия отсечки составляла 400 eV. Поверхность золота моделировалась пластиной с элементарной ячейкой  $6 \times 6$ , состоящей из шести слоев атомов золота. Нижние три слоя золота были фиксированы в положениях, соответствующих объемному кристаллу, а атомы из остальных слоев могли перемещаться до тех пор, пока некомпенсированные силы не становились меньше, чем 0,01 эВ/Å. Размер вакуумного промежутка составлял не менее 15 Å. Интегрирование зоны Бриллюэна выполнялось с использованием сетки Монкхорста–Пэка [20]  $3 \times 3 \times 1$ . Нужно также отметить, что расчеты проводились для нереконструированной поверхности Au(111), так как, согласно экспериментальным данным [10], адсорбция атомов хлора происходит только внутри г.ц.к. доменов.

Энергия адсорбции вычислялась по формуле (1):

$$E_{ads} = \frac{1}{N_{Hal}} \left( E_{Hal/Au(111)}^{slab} - E_{Au(111)}^{slab} - \frac{1}{2} N_{Hal} E_{Hal_2}^{total} \right), \quad (1)$$

где  $E_{Hal/Au(111)}^{slab}$  и  $E_{Au(111)}^{slab}$  — полные энергии системы с адсорбатом и чистой поверхности, соответственно,  $N_{Hal}$  — число адсорбированных атомов рассматриваемого галогена,  $E_{Hal_2}^{total}$  — энергия изолированной молекулы  $Hal_2$ .

Также проводились расчеты с учетом полуэмпирической поправки на ван-дер-ваальсовское взаимодействие по методу Гримме PBE-D2 [21] (размер ячейки и число слоев были такими же).

### 3. Адсорбция одиночного атома

Вначале были проведены ТФП-расчеты энергии адсорбции одиночного атома галогена на поверхности Au(111). Результаты расчетов для адсорбции атома в положения г.ц.к., г.п.у., мостиковое и над атомом представлены в таблице 1. Из таблицы видно, что г.ц.к. центры является наиболее выгодными по энергии адсорбции для всех галогенов. Положения г.п.у. и мостиковое имеют близкие значения энергии адсорбции для всех галогенов (для фтора и хлора несколько лучше мостиковое положение, а для брома и йода — г.п.у.), в то время как адсорбция над атомом является наименее выгодной. В случае расчетов с учетом сил Ван-дер-Ваальса наблюдается аналогичная ситуация (табл. 1).

Таблица 1. Энергии адсорбции одиночного атома галогена на поверхности Au(111) (в скобках указаны значения, рассчитанные с функционалом PBE-D2)

Адсорбционное Положение	$E_{ads}$ , эВ			
	F	Cl	Br	I
г.ц.к. (fcc)	-1.823 (-1.844)	-0.950 (-1.075)	-0.971 (-1.205)	-1.001 (-1.384)
г.п.у. (hcp)	-1.719 (-1.756)	-0.873 (-1.014)	-0.905 (-1.150)	-0.935 (-1.319)
мостиковое (bridge)	-1.740 (-1.792)	-0.885 (-1.035)	-0.894 (-1.146)	-0.896 (-1.276)
над атомом (on top)	-1.605 (-1.716)	-0.740 (-0.983)	-0.703 (-1.070)	-0.631 (-1.159)

На рисунке 1 представлен график зависимости расстояния между атомом галогена, адсорбированного в различных положениях, и плоскостью поверхности золота.

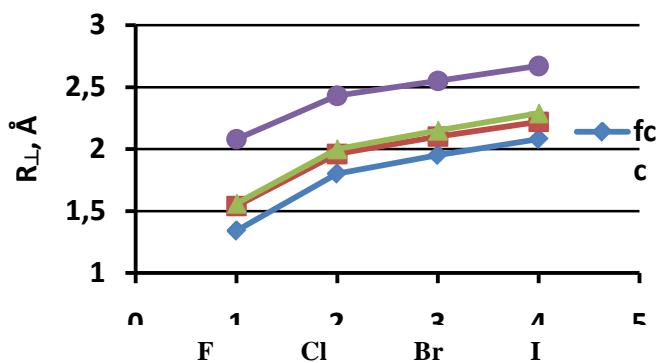


Рис. 1. Расстояние между атомом галогена, адсорбированного в различных положениях на грани Au(111), и поверхностью золота.

В ряду F-Cl-Br-I расстояние от атома галогена до поверхности увеличивается, что в первую очередь связано с ростом атомного радиуса галогена. Видно, что в положении г.ц.к. атомы галогенов расположены ближе всего к поверхности золота, в положениях г.п.у. и мостиковом — чуть выше, а над атомом — выше всего. Данное распределение обусловлено геометрией расположения атомов подложки в различных адсорбционных центрах.

#### 4. Адсорбция пары атомов

Были рассчитаны энергии адсорбции для конфигураций из двух атомов галогенов, расположенных на различных расстояниях друг от друга. Вначале рассмотрим парную адсорбцию атомов хлора, для которого уже имеются экспериментальные данные [10]. На рисунке 2 представлены результаты расчетов для двух атомов хлора на расстояниях от 3.77 до 6.80 Å. Оказалось, что локального минимума на расстоянии 4.50 Å не существует (рис. 2б), так как атом хлора из положения г.п.у. перемещается в мостиковое положение, сближаясь до расстояния 3.77 Å (рис. 2а). Конфигурации (а) и (в) на рисунке 2 оказались наиболее энергетически выгодными, причем с близкими значениями энергии адсорбции. Данные факты согласуются с экспериментальными данными, демонстрирующими сосуществование этих двух расстояний при низких степенях покрытия [10]. Однако близость в энергиях адсорбции этих двух конфигураций является неожиданным результатом, так как положение г.ц.к. энергетически более выгодно, чем мостиковое. Данная близость в энергиях адсорбции говорит о наличии взаимодействия между атомами хлора.

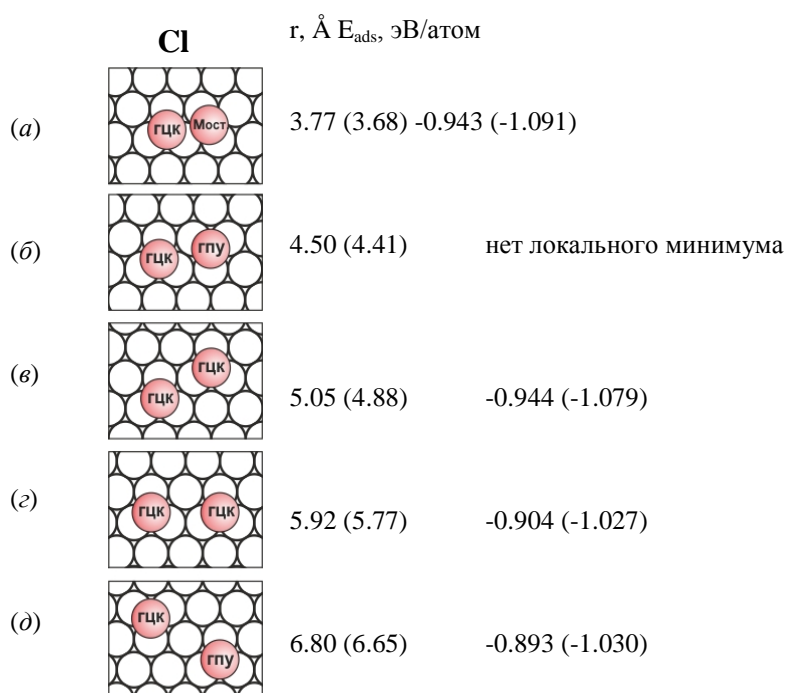


Рис. 2. Энергии адсорбции и межатомные расстояния для расчетных конфигураций из двух атомов хлора на поверхности Au(111) (в скобках указаны значения, рассчитанные с функционалом PBE-D2).

Расчеты с учетом сил Ван-дер-Ваальса дают похожие результаты. Более того, конфигурация (а) на рисунке 2 становится более выгодной по сравнению с конфигурацией (б).

На рисунке 3 представлены рассчитанные значения энергии адсорбции межатомных расстояний для конфигураций из двух атомов фтора, расположенных на различных расстояниях друг от друга.

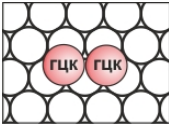
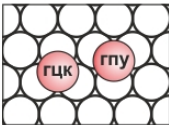
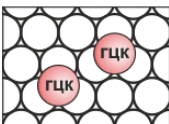
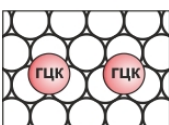
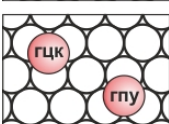
	<b>F</b>	$r, \text{\AA}$	$E_{\text{ads}}, \text{эВ/атом}$
(а)		3.20 (3.14)	-1.826 (-1.861)
(б)		4.50 (4.41)	нет локального минимума
(в)		5.05 (4.91)	-1.816 (-1.846)
(г)		5.92 (5.76)	-1.772 (-1.789)
(д)		6.80 (6.64)	-1.756 (-1.787)

Рис. 3. Энергии адсорбции и межатомные расстояния для расчетных конфигураций из двух атомов фтора на поверхности Au(111) (в скобках указаны значения, рассчитанные с функционалом PBE-D2).

Оказалось, что локального минимума на расстоянии 4.50  $\text{\AA}$  также не существует, так как атом фтора из положения г.п.у. перемещается в соседнее положение г.ц.к., сближаясь до расстояния 3.20  $\text{\AA}$ . Данное расстояние больше постоянной решетки золота — 2.93  $\text{\AA}$  (расстояние между соседними г.ц.к.– положениями), таким образом, атомы фтора находятся в несколько искаженных положениях г.ц.к. Из рисунка видно, что конфигурации (а) (3.20  $\text{\AA}$ ) и (б) (5.06  $\text{\AA}$ ) являются наиболее выгодными по энергии адсорбции. Однако преобладание по энергии адсорбции конфигурации (а) над (б) говорит о наличии взаимодействия между атомами фтора.

На рисунке 4 представлены результаты расчетов для случая брома. Оказалось, что атомы брома могут находиться как в конфигурации г.ц.к. — мостиковое (4.14  $\text{\AA}$ ), так и г.ц.к. — г.п.у. (4.29  $\text{\AA}$ ). В отличие от хлора, атомы брома в конфигурации г.ц.к. — мостиковое располагаются на 0,4  $\text{\AA}$  дальше, что связано с большим размером атома брома. Из рисунка

видно, что конфигурации (а), (б) и (в) оказались наиболее энергетически выгодными, причем с близкими значениями энергии адсорбции. Однако близость в энергиях адсорбции этих конфигураций является неожиданным результатом, так как положение г.ц.к. энергетически более выгодно, чем мостиковое или г.п.у. Данная близость в энергиях адсорбции говорит о наличии взаимодействия между атомами брома. Расчеты с учетом сил Ван-дер-Ваальса дают похожие результаты.

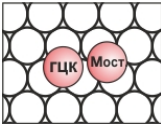
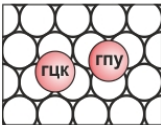
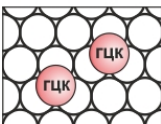
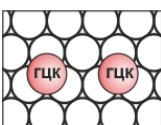
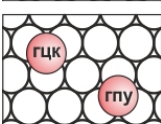
	<b>Br</b>	$r, \text{Å}$	$E_{\text{ads}}, \text{эВ/атом}$
(а)		4.14(4.03)	-0.954(-1.213)
(б)		4.29 (4.14)	-0.954 (-1.213)
(в)		5.04 (5.06)	-0.966 (-1.211)
(г)		5.93 (5.76)	-0.929 (-1.158)
(д)		6.79 (6.64)	-0.920 (-1.162)

Рис. 4. Энергии адсорбции и межатомные расстояния для расчетных конфигураций из двух атомов брома на поверхности Au(111) (в скобках указаны значения, рассчитанные с функционалом PBE-D2).

На рисунке 5 представлены результаты расчетов для случая йода. Оказалось, что в отличие от случаев с хлором и бромом не существует конфигурации г.ц.к. — мостиковое, а расстояние  $4.44\text{Å}$  между атомами йода (конфигурация г.ц.к. – г.п.у.) является наиболее близким. Данный факт связан с тем, что атом йода обладает наибольшим ван-дер-ваальсовым диаметром из всех галогенов. Из рисунка видно, что конфигурации (б) и (в) оказались наиболее энергетически выгодными, причем с близкими значениями энергии адсорбции, что говорит о наличии взаимодействия между атомами йода. Расчеты с учетом сил Ван-дер-Ваальса дают похожие результаты.

Таким образом, в парной адсорбции галогенов можно выделить ряд сходств: во-первых, для всех галогенов существует конфигурация с расстоянием  $\approx 5 \text{Å}$  между атомами галогена, которое соответствует характерному расстоянию в фазе  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ ; во-вторых, существует конфигурация с расстоянием  $< 5 \text{Å}$ , при этом энергии адсорбции

в данных конфигурациях имеют близкие значения; в-третьих, имеются несколько конфигураций с расстоянием  $> 5 \text{ \AA}$ , энергии адсорбции в которых меньше, чем на более близких расстояниях.

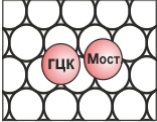
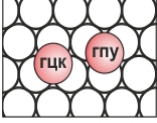
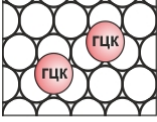
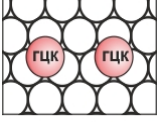
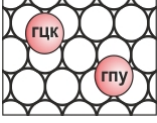
	<b>I</b>	$r, \text{ \AA}$	$E_{ads}, \text{ эВ/атом}$
(a)		3.77 (3.68)	нет локального минимума
(б)		4.44 (4.28)	-0.976 (-1.384)
(в)		5.04 (4.91)	-0.991 (-1.383)
(г)		5.93 (5.76)	-0.957 (-1.329)
(д)		6.79 (6.64)	-0.946 (-1.330)

Рис. 5. Энергии адсорбции и межатомные расстояния для расчетных конфигураций из двух атомов йода на поверхности Au(111) (в скобках указаны значения, рассчитанные с функционалом PBE-D2).

## 5. Энергия парного взаимодействия

Расчеты по парной адсорбции атомов галогенов показали, что для всех галогенов должно существовать взаимодействие Hal-Hal. Для того, чтобы выяснить величину и природу данного взаимодействия, была рассчитана энергия парного взаимодействия между атомами галогенов по формуле (2):

$$\Delta E_{pair} = E_{S+a+b} - E_{S+a} - E_{S+b} + E_S, \quad (2)$$

где  $E_{S+a+b}$  — полная энергия пластины золота с двумя адсорбированными атомами галогена в положениях a и b,  $E_{S+a}$ ,  $E_{S+b}$  — полная энергия пластины золота с одним адсорбированным атомом галогена в положении a или b,  $E_S$  — полная энергия пластины чистой поверхности золота.

На рисунке 6 представлен график зависимости полной энергии взаимодействия от расстояния между атомами хлора на поверхности Au(111) (сплошная синяя кривая). В случае расчетов с функционалом PBE (рис. 6а) на расстоянии 3.77 Å (конфигурация г.ц.к. — мостиковое) возникает существенное притяжение между атомами хлора, при увеличении расстояния до 5.05 Å (конфигурация г.ц.к.- г.ц.к.) появляется небольшое отталкивание. На расстояниях больше 5.05 Å отталкивание существенно возрастает. Вычисления с учетом сил Ван-дер-Ваальса демонстрируют существенное возрастание величины притяжения на расстоянии 3.68 Å (рис. 6б), в остальном наблюдаются схожие результаты.

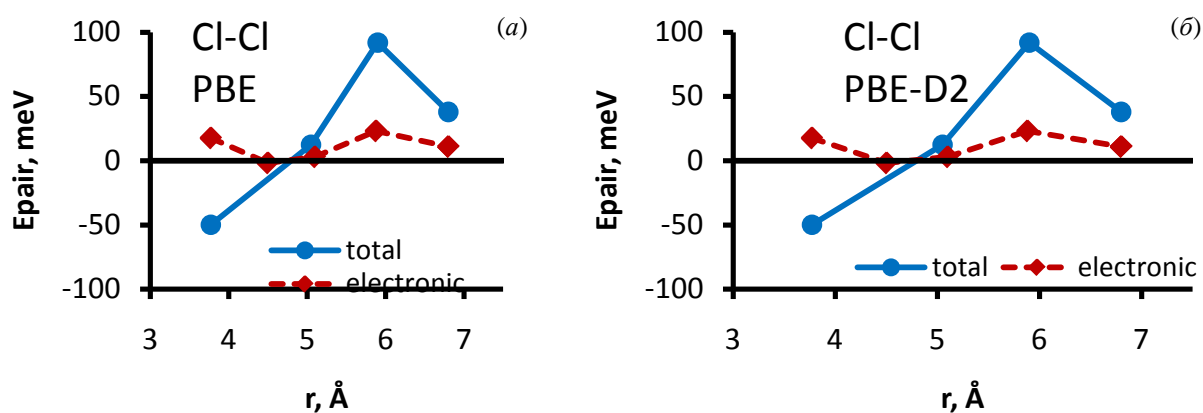


Рис. 6. График зависимости полной энергии парного взаимодействия Cl-Cl от расстояния между атомами хлора (сплошная синяя линия), рассчитанной с функционалом (а) PBE, (б) PBE-D2. Красным пунктиром показаны результаты расчетов с фиксированными атомами подложки.

Наличие притяжения на расстоянии 3.77 Å объясняет близость в энергиях адсорбции при расстояниях 3.77 Å и 5.05 Å между атомами хлора. Однако природа данного притяжения не ясна. Диполь–дипольное взаимодействие между однонаправленными диполями всегда имеет характер отталкивания, а для возникновения химической связи между атомами хлора расстояние слишком велико (длина связи в молекуле хлора составляет 2.0 Å). Мы предположили, что в рассматриваемой системе существенный вклад в  $\Delta E_{pair}$  может вносить не прямое упругое взаимодействие (через упругие деформации подложки) или не прямое электронное взаимодействие. Для того чтобы выявить вклад данных взаимодействий,  $\Delta E_{pair}$  была рассчитана для случая, когда атомы подложки были зафиксированы в положениях, соответствующих чистой поверхности.

Результаты расчетов для данного случая показаны на рисунке 6 (красный пунктир). Оказалось, что при фиксировании атомов подложки локальный минимум на расстоянии



3.77 Å исчезает (атом хлора из положения мостиковое переходит в положение г.п.у.). Расчет с фиксированными атомами хлора на расстоянии 3.77 Å (в положениях, соответствующих одиночной адсорбции) показывает наличие небольшого отталкивания. Отсюда следует, что притяжение на расстоянии 3.77 Å между атомами хлора (полученное при полной релаксации атомов подложки) полностью обусловлено непрямым упругим взаимодействием. Более того, в отсутствие данного взаимодействия локальный минимум на расстоянии 3.77 Å исчезает.

Энергия взаимодействия на расстоянии 5.05 Å существенно не изменяется при фиксировании атомов подложки, а на расстояниях больше 5.05 Å отталкивание уменьшается в несколько раз, что также говорит о преобладающей роли непрямого упругого взаимодействия на расстояниях 5.9–6.8 Å. Аналогичные результаты были получены в расчетах с учетом сил Ван-дер-Ваальса (рис. 6б).

Таким образом, расчеты с фиксированными атомами подложки показали, что не прямое упругое взаимодействие вносит существенный вклад в энергию парного взаимодействия Cl-Cl и приводит к возникновению anomalously малых расстояний 3.77 Å между атомами хлора.

По аналогии с системой Cl/Au(111),  $\Delta E_{pair}$  была рассчитана для других галогенов. На рисунках 7, 8 и 9 представлены результаты расчетов для фтора, брома и йода, соответственно. Видно, что для всех галогенов на расстояниях  $< 5$  Å существует притяжение, а на расстояниях  $> 5$  Å существенное отталкивание. Расчеты с замороженными атомами подложки показали, что данные явления обусловлены непрямым упругим взаимодействием.

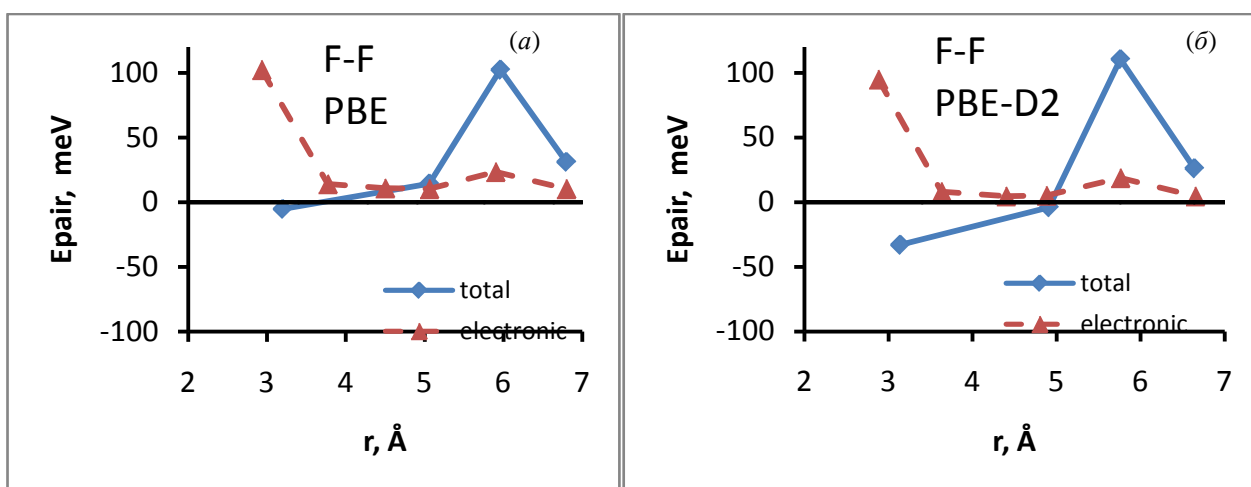


Рис. 7. График зависимости полной энергии парного взаимодействия **F-F** от расстояния между атомами фтора (сплошная синяя линия), рассчитанной с функционалом (а) PBE, (б) PBE-D2. Красным пунктиром показаны результаты расчетов с фиксированными атомами подложки.

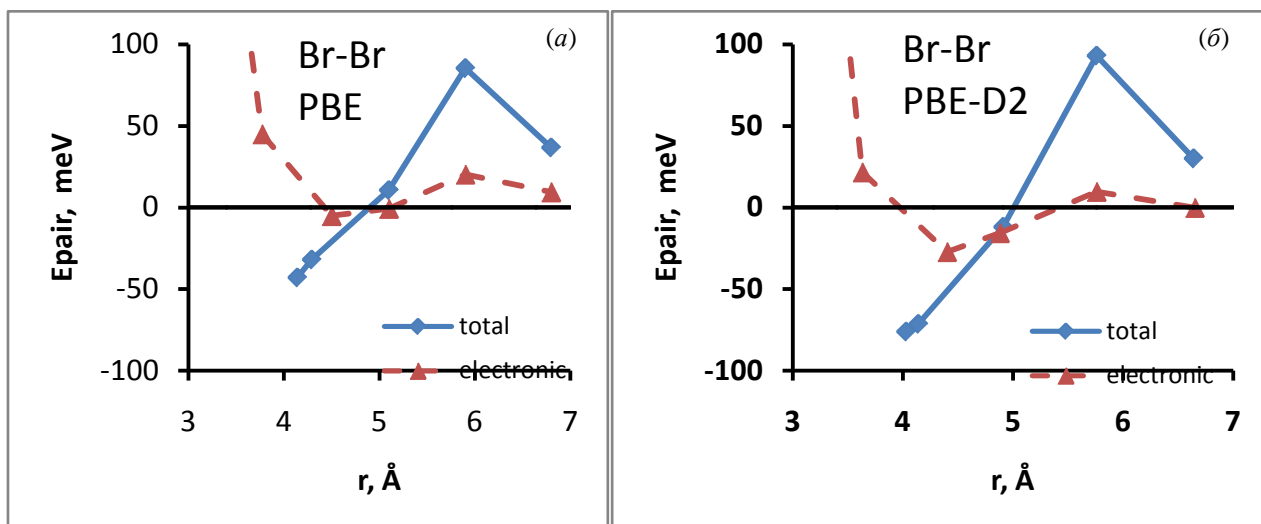


Рис. 8. График зависимости полной энергии парного взаимодействия **Br-Br** от расстояния между атомами брома (сплошная синяя линия), рассчитанной с функционалом (а) PBE, (б) PBE-D2. Красным пунктиром показаны результаты расчетов с фиксированными атомами подложки.

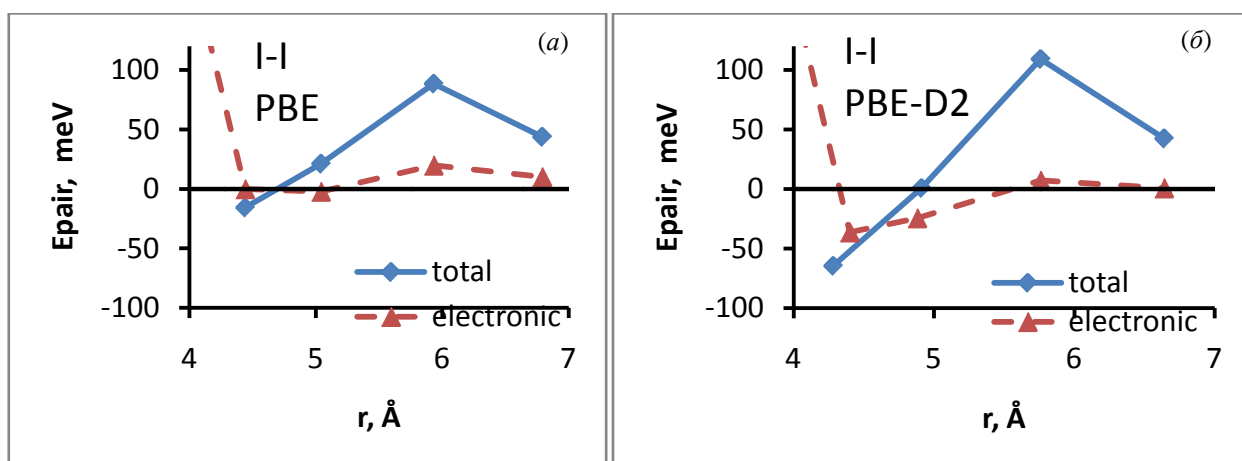


Рис. 9. График зависимости полной энергии парного взаимодействия **I-I** от расстояния между атомами йода (сплошная синяя линия), рассчитанной с функционалом (а) PBE, (б) PBE-D2. Красным пунктиром показаны результаты расчетов с фиксированными атомами подложки.

## 6. Выводы

В данной работе представлено теоретическое исследование парного взаимодействия между атомами галогенов (F, Cl, Br, I) на поверхности Au(111) при низких степенях покрытия ( $\sim 0.1$  монослоя), выполненное методом теории функционала плотности. Расчеты показали, что преобладание непрямого упругого взаимодействия имеет общий характер для всех галогенов. На расстояниях до 5 Å во всех случаях наблюдается притяжение, а на расстояниях от 5 до 7 Å — существенное отталкивание. Обнаруженное притяжение способствует формированию меньших расстояний между атомами галогенов по сравнению с характерным расстоянием Hal-Hal в фазе Au(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Hal (0.33MC),

равном  $\approx 5.0 \text{ \AA}$ . Рассчитанные минимальные расстояния между атомами галогенов составляют:  $3.20 \text{ \AA}$  для F-F,  $3.77 \text{ \AA}$  для Cl-Cl,  $4.14 \text{ \AA}$  для Br-Br и  $4.44 \text{ \AA}$  для I-I.

### Благодарности

Авторы благодарны Российскому Фонду фундаментальных исследований (проекты № 12-02-01188-а и № 12-02-31869-мол-а) за поддержку данного исследования и Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН и суперкомпьютерному центру МГУ им. М.В. Ломоносова за возможность проведения расчетов.

### Литература

1. Jones R.G. Halogen adsorption on solid surfaces // *Progress in Surface Science*. 1988. Vol. 27(1/2). P. 25-160.
2. Altman E.I. The Adsorption of halogens on metal and semiconductor surfaces // *Physics of Covered Solid Surfaces: Part I. Adsorbed Layers on Surfaces* / Eds. by H.P. Bonzel. Springer Verlag. 2001.
3. Haruta M., Date M. Advances in the catalysis of Au nanoparticles // *Applied Catalysis A: General*. 2001. Vol. 222(1-2). P. 427-437.
4. Serafin J.G., Liu A.C., Seyedmonir S.R. Surface science and the silver-catalyzed epoxidation of ethylene: an industrial perspective // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1998. Vol. 131(1-3). P. 157-168.
5. Einstein T. L. handbook of surface science / Edited by W.N. Unertl, Amsterdam: Elsevier, 1996, Vol. 1.
6. Nakakura C.Y., Altman E.I. Scanning tunneling microscopy study of the reaction of Br<sub>2</sub> with Cu(100) // *Surface Science*. 1998. Vol. 398(3). P. 281-300.
7. Nakakura C.Y., Zheng G., Altman E.I. Atomic-scale mechanisms of the halogenation of Cu(100) // *Surface Science*. – 1998. Vol. 401. P. 173-184.
8. Nanayakkara S.U. et al. Long-range electronic interactions at a high temperature: bromine adatom islands on Cu(111) // *Physical Review Letters*. 2007. Vol. 98. P. 206108(1)-206108(4).
9. Dicenzo S.B., Wertheim G.K., Buchanan D.N. XPS studies of adatom-adatom interactions: I/Ag(111) and I/Cu(111) // *Surface Science*. 1982. Vol. 121. P. 411-420.
10. Zheltov V.V., Cherkez V.V., Andryushechkin B.V., Zhidomirov G.M., Kierren B., Fagot-Revurat Y., Malterre D., and Eltsov K. N. Structural paradox

- in submonolayerchlorine coverage on Au(111) //Physical Review B. 2014. Vol. 89, P. 195425(1)-195425(5).
11. Bogicevic A., Ovesson S., Hyldgaard P., Lundqvist B.I., Brune H., and Jennison D.R. Nature, strength, and consequences of indirect adsorbate interactions on metals //Physical Review Letters. – 2000. Vol. 85. P. 1910-1913.
  12. Fichtorn K.A. and Scheffler M. Island nucleation in thin-film epitaxy: a first-principles investigation // Physical Review Letters. 2000. Vol. 84. P. 5371(1)-5371(4).
  13. Merrick M.L., Luo W., and Fichtorn K.A. Substrate-mediated interactions on solid surfaces: theory, experiment, and consequences for thin-film morphology//Progress in surface science. 2003. Vol.72 (5). P. 117-134.
  14. Kresse G., Hafner J. Abinitio molecular-dynamics for liquid-metals // Physical Review B. 1993. Vol. 47(1). P. 558-561.
  15. Kresse G., Hafner J. Ab-Initio Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium // Physical Review B. 1994. Vol. 49(20). P. 14251-14269.
  16. Kresse G., Furthmuller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // Computational Materials Science. 1996. Vol. 6(1). P. 15-50.
  17. Kresse G., Furthmuller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Physical Review B. 1996. Vol. 54(16). P. 11169-11186.
  18. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Physical Review B. – 1999. Vol. 59. P. 1758–1775.
  19. Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H., Jackson K.A., Pederson M.R., Singh D.J., Fiolhais C. Atoms, molecules, solids, and surfaces - applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation // Physical Review B. 1992. Vol. 46(11). P. 6671-6687.
  20. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for brillouin-zone integrations // Physical Review B. 1976. Vol. 13(12). P. 5188-5192.
  21. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction // Journal of Computational Chemistry. 2006. Vol. 27. P. 1787-1799.

# СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПОЗИТА ОКСИД ЦИРКОНИЯ / МНОГОСТЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Е.А. Ляпунова<sup>1,2</sup>, И.В. Лунегов<sup>2</sup>, С.В. Уваров<sup>1,2</sup>, О.Б. Наймарк<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт механики сплошных сред УрО РАН, г. Пермь*

<sup>2</sup>*Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь*

Изложены результаты структурных исследований композита состава: оксид циркония / многостенные углеродные нанотрубки, синтезированного различными методами, и его восприимчивости к переменным и постоянным магнитным полям. Реализованы две схемы синтеза керамического композита: (1) на основе золь-гель метода из суспензии прекурсора керамики (гидроксид циркония) и (2) на основе гидротермального синтеза из раствора соли циркония с диспергированными углеродными нанотрубками. Последний метод позволил получить достаточно однородное распределение углеродных нанотрубок в керамической матрице с размером кристаллитов 13-20 нм. Синтезированный композит оказался восприимчив как к постоянному магнитному полю, так и к переменному. Атомно-силовая микроскопия с магнитным зондом выявила наличие на поверхности композита спиральных структур с шагом ~60-100 нм. Предварительные исследования синтезированных материалов в переменном магнитном поле позволили сделать вывод о структурной чувствительности магнитных свойств композита: обнаружена тенденция к увеличению динамической магнитной проницаемости материала с частотой сигнала, наиболее ярко выраженная для спеченного аэрогеля и отсутствующая для чистой керамики. Данная особенность композита может представлять интерес для производства СВЧ-устройств.

*Ключевые слова:* оксид циркония, углеродные нанотрубки, аэрогель, динамическая магнитная проницаемость.

## Введение

Повышенный интерес к керамическим композитам, модифицированным углеродными нанотрубками, обусловлен множеством факторов, среди которых улучшение тепло- и электропроводящих свойств, а также возможность получения высоких прочностных характеристик обычно хрупких керамик. Такие керамические композиты могут эффективно поглощать энергию разрушения за счёт одновременной активации нескольких деформационных механизмов в керамической матрице: повышенной зернограничной диффузии в случае нанокристаллической керамики [1, 2], а также структурно-фазовых превращений мартенситного типа [3], способствующих локальной блокировке микротрещин. Роль углеродных нанотрубок в таком композите не ограничивается армирующей функцией [4, 5]: в проведённых ранее исследованиях было показано, что они также эффективно влияют на кинетику спекания и фазовый состав оксида циркония, стабилизируя высокотемпературную тетрагональную фазу [6]. Создание керамического композита,

который бы оптимально сочетал особенности деформационного поведения нанокристаллической керамики и преимущества углеродных нанотрубок как модифицирующей добавки и реализующего все описанные выше механизмы диссипации энергии разрушения, является актуальной задачей современного материаловедения. Однако такой материал, помимо улучшенных прочностных характеристик, может обладать целым спектром свойств, имеющих как фундаментальное, так и прикладное значение. Так, сообщается о появлении ферромагнетизма в тонких плёнках оксидов металлов [7–10], который связывают с поверхностной конфигурацией дефектов, типом кристаллической решётки и отношением объёма образца к площади поверхности. Несмотря на развитие работ в этом направлении, до сих пор нет общепринятого объяснения ферромагнетизма в изначально диамагнитной керамике. В настоящей статье изложены результаты структурных исследований композиции из оксида циркония и многостенных углеродных нанотрубок, синтезированной различными методами, и её восприимчивости к переменным и постоянным магнитным полям.

## Эксперимент

Композит оксид циркония / многостенные углеродные нанотрубки синтезировали двумя способами. В первом случае золь-гель методом готовили суспензию гидроксида циркония, в которой диспергировали углеродные нанотрубки. В результате свободного высыхания геля прекурсора керамики и его термообработки в вакууме при 1200°C получали частицы керамического композита с достаточно рыхлой структурой и большим разбросом по размеру кристаллитов (рис. 1).

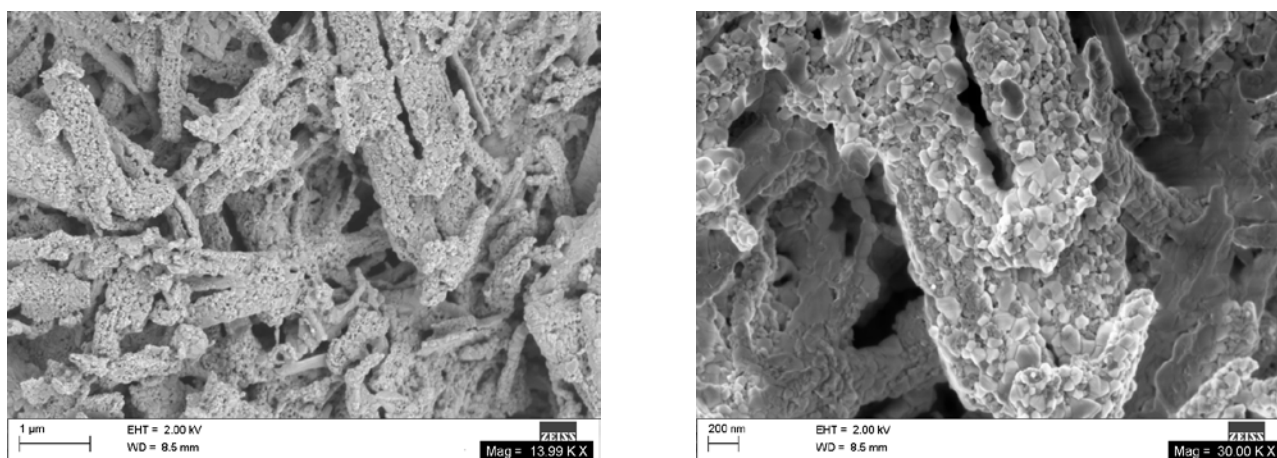


Рис. 1. Микрофотографии структуры керамического композита, полученного свободным высыханием прекурсора керамики и последующей термообработкой в вакууме.

Второй способ заключался в гидротермальной обработке раствора соли циркония с предварительно диспергированными в нем нанотрубками. В результате, из однородной суспензии формировался плотный гидрогель (рис. 2). В отличие от широко распространённого способа диспергирования углеродных нанотрубок среди готовых керамических кристаллитов [4, 5], добавление углеродных нанотрубок в раствор соли циркония обеспечивает достаточно полное разбиение их скоплений и однородность распределения в керамической матрице. Таким же методом был синтезирован оксид циркония без углеродных нанотрубок в качестве реперного материала.

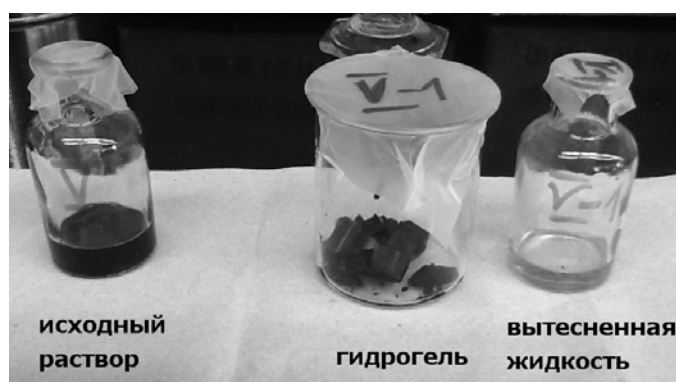
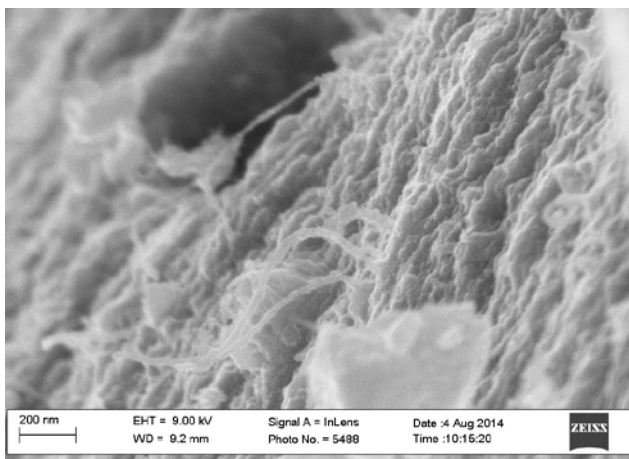
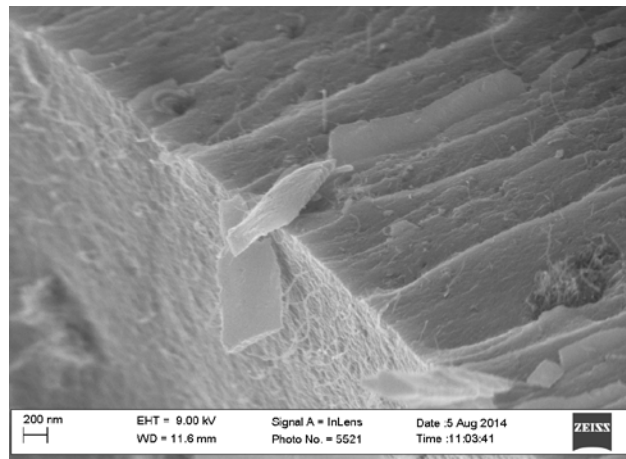


Рис. 2. Формирование плотного гидрогеля из исходного однородной суспензии соли циркония с углеродными нанотрубками.

Термообработка гидрогеля в вакууме (нагрев  $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , максимальная температура  $1000^{\circ}\text{C}$ , выдержка 20 минут, остывание в печи), сопровождалась существенным уменьшением его объёма и распадом на фрагменты. Для сохранения исходной структуры сформированного гидрогеля применяли закритическую сушку (лабораторная установка Samdri PVT-3D), заключающуюся в замене жидкости в образце сжиженным углекислым газом и последующем его удалении в закритических условиях (температура выше  $31^{\circ}\text{C}$ , давление  $\sim 73$  атм.). В результате такой обработки происходит удаление жидкости-растворителя из гидрогеля, а сам он, практически не теряя начального объёма, превращается в аэрогель. Структура частиц композита, получающегося в результате термообработки (при одинаковом режиме нагрева-охлаждения) гидрогеля и аэрогеля, представлена на рисунках 3 и 4 соответственно. Видно, что структура композитов существенно различается, на поверхности фрагментов спечённого гидрогеля наблюдаются довольно крупные кристаллиты пластинчатой формы (рис. 3б), аэрогель после термообработки состоит из кристаллитов размером порядка 13-20 нм (рис. 4).

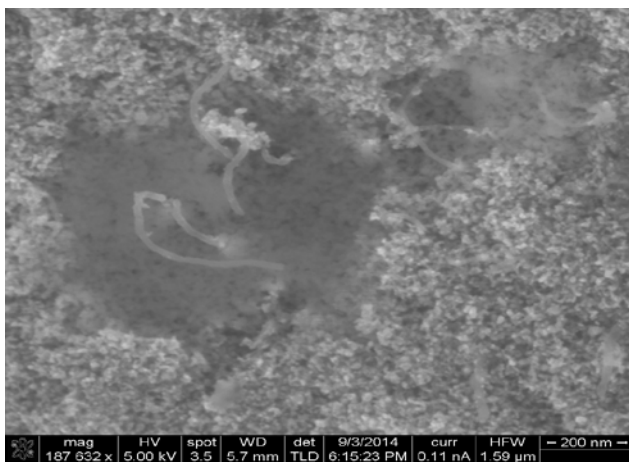


*a*

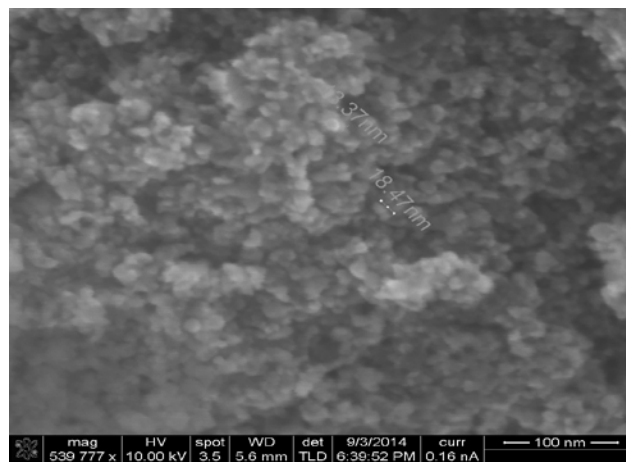


*б*

Рис. 3. Поверхность фрагментов гидрогеля после термообработки: (а) изогнутые углеродные нанотрубки среди керамической матрицы; (б) кристаллиты пластинчатой формы.



*a*



*б*

Рис. 4. Поверхность фрагментов аэрогеля после термообработки: (а) область материала вблизи углеродных нанотрубок; (б) структура керамической матрицы.

Керамический композит, синтезированный по обоим методикам, оказался восприимчив к постоянному магнитному полю: его фрагменты, помещённые на поверхность воды, ориентировались в поле постоянного магнита, а также собирались в агломераты с всегда определённой взаимной ориентацией путём разворота отдельных частиц даже в отсутствии внешнего магнитного поля. В связи с этим была предпринята попытка визуализировать магнитную (доменную) структуру материала с помощью атомно-силовой микроскопии с магнитным зондом, выявившая наличие на поверхности композита спиральных структур с шагом ~60-100 нм (рис. 5).



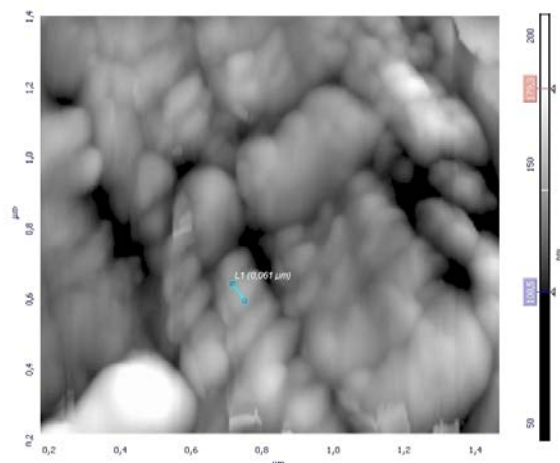


Рис. 5. Изображение поверхности фрагмента композита, полученное с помощью атомно-силового микроскопа с магнитным зондом.

Для исследования поведения синтезированного композита в переменном магнитном поле использовалась схема, состоящая из генератора сигналов прямоугольной формы, сопротивления, небольшой катушки, в которую помещался материал, и осциллографа (рис. 6а). На рисунке 6б показана временная развёртка изменения напряжения на генераторе

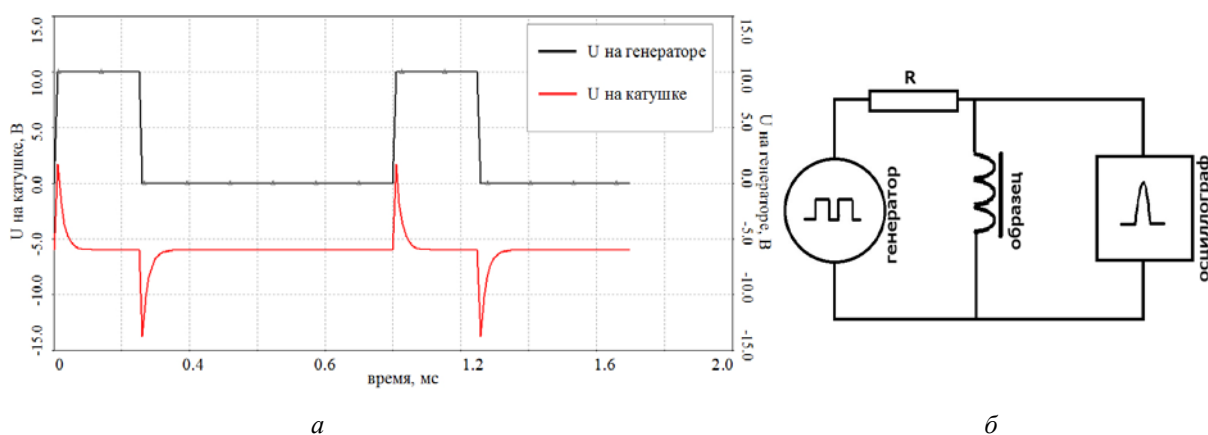


Рис. 6. (а) Схема установки по исследованию магнитных свойств материала; (б) временная развёртка процессов на катушке.

и катушке. В момент подачи прямоугольного импульса с генератора вследствие возникновения э.д.с. самоиндукции, напряжение на выводах катушки сначала максимально и экспоненциально уменьшается до нуля по мере накопления катушкой электромагнитной энергии. При пропадании входного импульса, так как индуктивность — элемент инерционный, напряжение на выводах катушки, резко изменив полярность, сначала максимально, а ток продолжает течь в том же направлении, экспоненциально уменьшаясь — запасённая в катушке энергия иссякает [11]. Можно показать, что амплитуда пика

пропорциональна магнитной проницаемости сердечника катушки, а площадь под пиком соответствует энергетическим потерям на перемагничивание. Варьируя частоту подаваемых на катушку прямоугольных импульсов можно качественно оценить, как меняется динамическая магнитная проницаемость материала сердечника катушки с частотой сигнала. Корректность используемой схемы была проверена на материалах с известными магнитными свойствами (феррит сердечника трансформатора и низколегированное железо).

На рисунках 7 и 8 представлены графики зависимости амплитуды пика и площади под ним от частоты подаваемых прямоугольных импульсов для различных синтезированных композитов, качественно отражающие изменение динамической магнитной проницаемости материалов и энергетических потерь на их перемагничивание соответственно. Обнаруженная тенденция к увеличению относительной амплитуды пика с ростом частоты импульсов наиболее ярко выражена для спечённого аэрогеля (на рис. 7 показана синим).

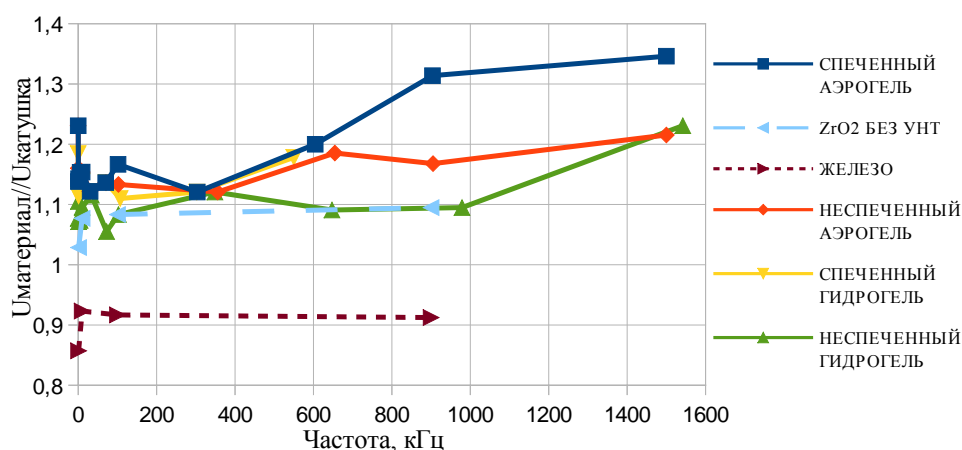


Рис. 7. Зависимость амплитуды пика катушки с материалом, отнесённой к соответствующей амплитуде пустой катушки, в зависимости от частоты подаваемых прямоугольных импульсов.

Для сердечника из реперного материала (оксид циркония без углеродных нанотрубок, полученный гидротермальным синтезом) относительная амплитуда пика остается постоянной в широком интервале частот. При этом энергетические потери на перемагничивание максимальны для реперного материала, тогда как для керамики с углеродными нанотрубками они гораздо ниже и не зависят от структуры композита (рис. 8). Необходимо отметить, что рост относительной амплитуды пика для спечённого аэрогеля на основе оксида циркония, модифицированного углеродными нанотрубками, наблюдается на всем исследованном диапазоне частот вплоть до 1,6 МГц, и насыщения материала достигнуто не было (рис. 7). Данная особенность композита может представлять интерес для производства СВЧ-устройств, преобразователей энергии.

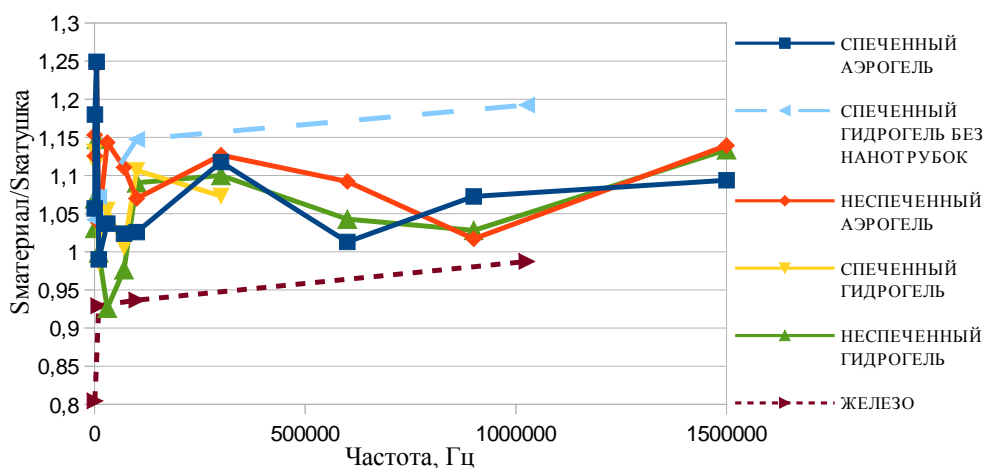


Рис. 8. Зависимость площади под пиком для катушки с материалом, отнесенной к площади соответствующего пика для пустой катушки, в зависимости от частоты подаваемых прямоугольных импульсов.

## Заключение

Реализованы две схемы синтеза керамического композита оксид циркония / многостенные углеродные нанотрубки: на основе золь-гель метода из суспензии прекурсора керамики (гидроксид циркония) и на основе гидротермального синтеза из раствора соли циркония с диспергированными углеродными нанотрубками. Применение закритической сушки позволило избежать разрушения взаимной конфигурации углеродных нанотрубок, сформированной в процессе гидротермального синтеза. На основе проведенных структурных исследований показано, что второй способ позволил получить достаточно однородное распределение углеродных нанотрубок в керамической матрице с размером кристаллитов 13-20 нм.

Синтезированный композит оксид циркония/углеродные нанотрубки оказался восприимчив как к постоянному магнитному полю, так и к переменному. Атомно-силовая микроскопия с магнитным зондом выявила наличие на поверхности композита спиральных структур с шагом ~60-100 нм. Проведенные предварительные исследования поведения синтезированных материалов в переменном магнитном поле позволяют сделать вывод о структурной чувствительности их магнитных свойств: обнаружена тенденция к увеличению динамической магнитной проницаемости материала с частотой сигнала, наиболее ярко выраженная для спеченного аэрогеля и отсутствующая для чистой керамики. Данная особенность композита может представлять интерес для производства СВЧ-устройств.

Синтез керамического композита произведен в Институте механики сплошных сред УрО РАН, г. Пермь, Российская Федерация, и Университете г. Луисвилль, США. Магнитная атомно-силовая микроскопия синтезированного материала проведена в Пермском национальном государственном университете, исследование динамических магнитных свойств композита — в Университете г. Луисвилль, США.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-01-96015-урал\_а, № 14-01-00842\_а).

## Литература

1. Karch J., Birringer R., Gleiter H. Ceramics ductile at low temperature // *Letters to Nature*. 1987. Vol. 330. P. 556-558.
2. *Advanced Technical Ceramics*. S. Somiya S., ed. Academic Press Japan, 1984.
3. Swain M.V. Structure and properties of ceramics // *Material Science and Technology. A Comprehensive Treatment*: Vol. 11. Weinheim: Wiley-VCH, 1994.
4. Zapata-Solvas E., Gomze-Garsia D., Dominguez-Rodriguez A. Towards physical properties tailoring of carbon nanotubes-reinforced ceramic matrix composites // *Journal of the European Ceramic Society*. 2012. Vol. 32. P. 3001-3020.
5. Zhan G.D., Mukherjee A.K. Carbon nanotube reinforced alumina-based ceramics with novel mechanical, electrical and thermal properties // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2004. Vol. 1. P. 161-171.
6. Ляпунова Е.А., Наймарк О.Б., Кульков С.Н., Дедова Е.С., Соболев И.А. Структурные особенности электрофоретически осаждённого композита диоксид циркония /многостенные углеродные нанотрубки // *Неорганические материалы*. 2015. Т. 51. С. 23-28.
7. Chakraborty A., Buzerar G. Reconsidering the possibility of room temperature ferromagnetism in Mn-doped zirconium oxide // *Europhysics Letters*. 2013. Vol. 104. Art. no. 57010.
8. Hong N.H., Park C.-K., Raghavender A.T., Ciftja O., Bingham N.S., Phan M.H., Srikanth H. Room temperature ferromagnetism in monoclinic Mn-doped ZrO<sub>2</sub> thin films // *Journal of Applied Physics*. 2012. Vol. 111. Art. no. 07C302.
9. Zippel J., Lorenz M., Setzer A., Wagner G., Sobolev N., Esquinazi P., Grundmann M. Defect-induced ferromagnetism in undoped and Mn-doped zirconia thin films // *Physical Review B*. 2010. Vol. 82. Art. no. 125209.
10. Sundaresan A., Bhargavi R., Rangarajan N., Siddesh U., Rao C.N.R. Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides // *Physical Review B*. 2006. Vol. 74. Art. no. 161306.
11. Кифер И.И. Испытания ферромагнитных материалов. М.: Энергия, 1969.

# ФОРМИРОВАНИЕ НИЗКОЧАСТОТНЫХ ГАРМОНИК НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОГО ВОДОРОДА И ГЕЛИЯ

А.А. Левченко, Л.В. Абдурахимов, М.Ю. Бражников, А.М. Лихтер, И.А. Ремизов

*ИФТТ РАН, г. Черноголовка, Московская область*  
e-mail: levch@issp.ac.ru

Экспериментально исследовано формирование гармоник на частотах ниже частоты накачки в системе капиллярно-гравитационных волн на поверхности жидкого водорода и сверхтекучего гелия в турбулентном режиме при монохроматической накачке. Показано, что выбором спектральной характеристики возбуждающей силы и дискретности в спектре поверхностных колебаний, изменяя границы экспериментальной ячейки, удаётся создать условия для генерации волн в низкочастотном диапазоне. На поверхности сверхтекучего гелия в цилиндрической ячейке обратный каскад формируется в результате трёхволновых процессов распада, причём около 90% энергии сосредотачивается в обратном каскаде. На поверхности жидкого водорода низкочастотные гармоники наблюдаются только в прямоугольной ячейке при определённых частотах монохроматической накачки. Передача энергии, как в низкочастотные субгармоники, так и в высокочастотные гармоники обусловлена трёхволновыми процессами распада волн.

## 1. Введение

Спектр волн на заряженной поверхности жидкости, находящейся в перпендикулярном электрическом поле, определяется силой гравитации, силой поверхностного натяжения и давлением электрического поля:

$$\omega^2 = kth(kh) \left( g + \frac{\sigma}{\rho} k^2 - \frac{2Pct h(kd)}{\rho} k \right), \quad (1)$$

где  $\omega$  — круговая частота волны,  $g$  — ускорение свободного падения,  $k$  — волновой вектор,  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения,  $\rho$  — плотность жидкости,  $h$  — глубина жидкости,  $d$  — расстояние до управляющего электрода,  $P = \frac{1}{8\pi} \left( \frac{U}{d} \right)^2$  — давление электрического поля [1]. На поверхности воды волны длиной более  $\lambda_0 = 2\pi \left( \frac{\sigma}{\rho g} \right)^{1/2} = 17$  мм принято считать гравитационными, а менее — капиллярными. Для жидкого водорода при температуре  $T = 15.6$  К такой переход происходит при длине волны равной  $\lambda_0 = 12$  мм, для сверхтекучего гелия при температуре  $T = 1.7$  К — при  $\lambda_0 = 1.8$  мм. Частота волны, соответствующая переходу от гравитационных волн к капиллярным волнам,

$f_0 = \frac{1}{2^{1/2}\pi} \left( \frac{g^3 \rho}{\sigma} \right)^{1/4}$ , равняется  $f_0 = 16$  Гц (граничная частот) для жидкого водорода при  $T = 15.6$  К и  $f_0 = 32$  Гц — для сверхтекучего гелия при  $T = 1.7$  К.

Основным механизмом взаимодействия нелинейных гравитационных волн являются четырёхволновые процессы, в то время как для капиллярных волн преобладающими являются трёхволновые процессы распада и слияния, так как закон дисперсии капиллярных волн является распадным и нераспадным для гравитационных волн [2].

Поверхность жидкости можно возбуждать переменной силой, действующей в некотором интервале волновых масштабов. При таком воздействии в систему поверхностных волн вводится энергия, которая в силу нелинейного взаимодействия волн распространяется из области накачки в область диссипации: в сторону больших волновых векторов — прямой каскад, и в сторону малых волновых векторов — обратный каскад. В обратном каскаде сохраняется поток действия (число волн). Прямые и обратные каскады могут формироваться в системах капиллярных и гравитационных волн.

Теория волновой турбулентности [2], развитая для слабо взаимодействующих нелинейных волн, предсказывает степенной характер распределения энергии в каскаде по волновым векторам. Для гравитационных волн, распределение энергии в прямом каскаде описывается степенной функцией  $E \sim k^{-5/2}$ , а в обратном каскаде  $E \sim k^{-7/3}$ , при этом сохраняется постоянным поток волнового действия. В диапазоне больших волновых векторов для капиллярных волн, распределение энергии в прямом каскаде пропорционально  $E \sim k^{-7/4}$  [2]. Прямые каскады в системах капиллярных волн наблюдались неоднократно на поверхности воды [3, 4, 5, 6], этанола [7], силиконового масла [8], жидкого водорода и гелия [9] и ртути [10].

Развитые обратные турбулентные каскады в экспериментальных условиях до сих пор наблюдать не удавалось. Однако совсем недавно в системе волн второго звука наблюдали генерацию нескольких субгармоник на частотах ниже частоты накачки, что связывалось с формированием потока энергии в сторону больших масштабов (обратного потока) [11].

В наших предыдущих исследованиях турбулентности на поверхности жидкого водорода, выполненных на цилиндрических ячейках, низкочастотные субгармоники не наблюдались [12]. Следует отметить, что в экспериментах с цилиндрической ячейкой мы имели дело с волнами в одномерном -пространстве. Причём, это пространство является дискретным, и расстояние между резонансными модами для капиллярных волн  $\Delta\Omega$  на шкале частот увеличивается с ростом частоты:

$$\Delta\Omega = \frac{3\pi}{D} \left(\frac{\sigma}{\rho}\right)^{1/3} \omega^{1/3}, \quad (2)$$

где  $D$  — диаметр ячейки. Для линейных гравитационных волн, распространяющихся в бассейне со стороной  $L$  расстояние между резонансными модами наоборот уменьшается с ростом частоты

$$\Delta\Omega = \frac{\pi g}{L \omega}, \quad (3)$$

где  $g$  — ускорение свободного падения.

При взаимодействии нелинейных волн, находящихся в турбулентном режиме, выполняются законы сохранения энергии и импульса. Поэтому переход от непрерывного пространства к дискретному пространству приводит к дополнительным ограничениям на возможные реакции волн: распад и слияние [13, 14]. Эти жёсткие ограничения смягчаются в результате уширения резонансных пиков из-за нелинейного взаимодействия  $\Delta\omega_{\text{н}}$  и вязких потерь  $\Delta\omega_{\text{в}}$ :

$$\begin{aligned} \omega_1 + \omega_2 &= \omega_3 + \delta, \\ k_1 + k_2 &= k_3, \\ \Delta\omega &= \Delta\omega_{\text{н}} + \Delta\omega_{\text{в}}, \end{aligned} \quad (5)$$

$\delta$  — параметр.

Уширение, обусловленное нелинейным взаимодействием капиллярных волн, возбуждаемых на поверхности монохроматической силой, уменьшается с ростом частоты,

$$\Delta\omega_{\text{н}} \sim f(A)\omega^{1/6},$$

где  $f(A)$  — возрастающая функция амплитуды волны  $A$  на частоте накачки.

Величина вязкого уширения резонансных пиков поверхностных волн, наоборот, возрастает по закону пропорциональному функции  $\omega^\beta$ , где  $\beta > 0$  [15], и на высоких частотах может сравниться с расстоянием между резонансными модами — спектр становится квазинепрерывным. На низких частотах вязкое уширение пиков ещё незначительно, а расстояния по частоте между резонансами ещё относительно велики. Поэтому

дискретность в спектре слабо нелинейных поверхностных волн играет существенную роль во взаимодействии волн в капиллярно-гравитационном и гравитационном диапазонах (на низких частотах).

В цилиндрической ячейке влияние дискретности на турбулентное распределение слабо нелинейных волн более существенно, чем в ячейке прямоугольной (квадратной) формы, так как плотность собственных (резонансных) состояний в двумерном -пространстве прямоугольной ячейки почти в десять раз выше, чем в одномерном к-пространстве цилиндрической ячейки при одинаковых характерных размерах экспериментального сосуда. Поэтому изменении формы ячейки с цилиндрической на прямоугольную или квадратную приводит, как к переходу к двумерному -пространству, так и к изменению расстояния между собственными модами в резонаторе и, следовательно, открывает новые каналы для взаимодействия волн, оставляя систему дискретной.

## 2. Методика измерений и обработки результатов

Схема измерений турбулентных распределений на поверхности жидкого водорода и гелия приведена на рисунке 1. Эксперименты были проведены в оптических ячейках, которые размещали в оптическом гелиевом криостате. Внутри ячеек устанавливали горизонтальный конденсатор. Нижняя обкладка конденсатора была изготовлена в форме цилиндра диаметром 30 мм для экспериментов с жидким гелием, либо в форме четырёхгранного стакана, со стороной грани равной 40 мм, вставленного в цилиндр диаметром 60 мм и высотой  $h = 3.5$  мм. Газообразный водород или гелий конденсировали в стаканы под срез. Уровень жидкости контролировался с точностью в несколько десятых долей миллиметра. Над поверхностью жидкости на высоте 3.5 мм была расположена верхняя обкладка конденсатора, изготовленная в форме квадратной пластины с прорезью шириной 4 мм для прохождения лазерного луча. Длина стороны пластины равнялась 55 мм.

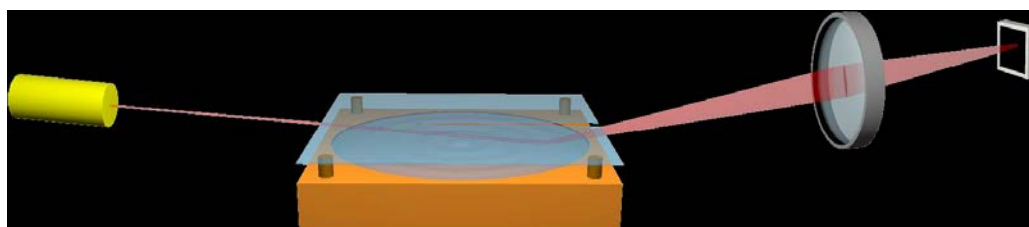


Рис. 1. Схема измерений спектра поверхностных колебаний.

Свободная поверхность жидкости заряжалась с помощью источника зарядов, который располагался на дне стакана. Знак зарядов определял полярностью, приложенного



к источнику напряжения. Между обкладками конденсатора прикладывалось постоянное напряжение  $U_c$ , в диапазоне от 600 В до 1 кВ. Знак зарядов, образующих квазидвумерный слой под поверхностью жидкости, определялся полярностью приложенного напряжения  $U_c$ . В данных экспериментах изучали взаимодействия волн на положительно заряженной поверхности. Колебания поверхности жидкого водорода возбуждали с помощью переменного напряжения  $U_d$ , прикладываемого к стакану в дополнение к постоянному напряжению. Амплитуда переменного напряжения  $U_d$  была, меньше постоянного  $U_c$ . Колебания поверхности жидкости регистрировали с помощью лазерного луча, отражающегося от поверхности. Отражённый от колеблющейся поверхности жидкости луч с помощью линзы фокусировался на фотоприемник. Таким образом, в эксперименте измеряли вариации полной мощности отражённого луча. Угол между лучом и невозмущенной плоской поверхностью жидкости (угол скольжения) составлял  $\alpha = 0.2$  рад. Лазерный луч лежал в вертикальной плоскости, проходящей через середину ячейки. Выходной сигнал фотоприемника, прямо пропорциональный полной мощности луча  $P(t)$ , записывался компьютером с помощью 24-битного аналого-цифрового преобразователя в течение времени порядка 100 секунд с частотой 102.4 кГц. В работе анализировался частотный спектр  $P_\omega^2$  мощности отражённого лазерного луча, получаемый Фурье-преобразованием по времени регистрируемой зависимости  $P(t)$  [16].

Экспериментальная методика позволяет получить Фурье представление парной корреляционной функции  $I_\omega = \langle \eta_\omega^2 \rangle$  отклонения поверхности жидкости от равновесного плоского положения  $\eta$ . В работе [16] показано, что в цилиндрической ячейки  $I_\omega \sim \Phi(\omega)P_\omega^2$ , где  $\Phi(\omega)$  — аппаратная функция, вид которой зависит от отношения размера пятна лазерного луча на поверхности  $a$  к длине волны  $\lambda$ , распространяющейся по ней. Для широкого луча функция ( $a \gg \lambda$ )  $\Phi(\omega)$  не зависит от частоты, то есть парная корреляционная функция отклонений поверхности от равновесия прямо пропорциональна  $P_\omega^2$ . Для узкого луча ( $a \ll \lambda$ )  $I_\omega \sim \omega^{4/3}P_\omega^2$ .

В случае прямоугольной (квадратной) ячейки аппаратная функция определяется не только соотношением между длиной волны и размером светового пятна, но и направлением волнового вектора волны относительно плоскости падения лазерного луча. В линейном приближении вариация мощности отражённого света пропорциональна усреднённому по площади пятна углу наклона касательной, лежащей в плоскости падения луча:

$$P(t) \sim \int \frac{d\eta(x,y,t)}{dx} dS.$$

Предполагая, что 2D спектр  $\eta_{\vec{k}} = \int \eta(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} d\vec{r}$  изотропен (или слабо анизотропен), можно показать, что в режиме «узкого луча» ( $ka \ll 1$ , где  $a$  — линейный размер пятна вдоль плоскости падения луча,  $k$  — модуль волнового вектора капиллярной волны):

$$P_{\omega}^2 \sim \langle |\phi_{\omega}|^2 \rangle \sim k^2 \langle |\eta_{\omega}|^2 \rangle \sim \omega^{4/3} \langle |\eta_{\omega}|^2 \rangle$$

(как и в цилиндрической геометрии). В режиме «широкого луча» ( $ka \gg 1$ ), основной вклад в мощность поступает за счёт отражения от волн, волновой вектор которых лежит в плоскости падения луча или близок к ней. В случае непрерывного спектра в  $k$ - и в  $\omega$ - пространстве (как, например, для широкополосной накачки):

$$P_{\omega}^2 \sim \eta_{\vec{k}}^2 \sim \omega^{-4/3} \langle |\eta_{\omega}|^2 \rangle.$$

В случае волн на поверхности квадратной ячейки частотную зависимость  $\Phi(\omega)$  оценили по результатам калибровочных измерений. Калибровка проводилась при возбуждении поверхности случайной силой в узкой и в широкой полосе в режиме широкого луча. Интуитивно понятно, что методика, в основном, регистрирует волны, распространяющиеся перпендикулярно плоскости падения луча. При этом калибровка учитывает неравномерное распределение интенсивности света в пятне лазерного луча на поверхности. Как известно [17, 18], при уменьшении ширины полосы возбуждения волн частотная зависимость корреляционной функции  $I_{\omega} \sim \omega^{-m}$  меняется с  $m = 17/6$  на  $m = 23/6$ . Калибровочные измерения показали, что в квадратной ячейке изменение показателя степени частотной зависимости  $I_{\omega}$  при переходе от узкополосной к широкополосной накачке составляло  $\Delta m \approx 1$ . Однако абсолютные значения величин показателя степени  $m$  отличались от теоретических значений (и экспериментальных величин в цилиндрической ячейке) приблизительно на  $-1.5$ . Таким образом, можно полагать, что в режиме широко луча аппаратная функция при регистрации волн в квадратной ячейке равна  $\Phi(\omega) \sim \omega^{-1.5}$ .

### 3. Результаты

На рисунке 2 представлено турбулентное распределение  $P_{\omega}^2$  в системе капиллярных волн на поверхности жидкого водорода в квадратной ячейке при интенсивной монохроматической накачке на частоте  $f_p = 25$  Гц, при  $U_c = 800$  В,  $U_d = 300$  В.

Турбулентное распределение  $P_{\omega}^2$  состоит из набора эквидистантных гармоник. Первый пик соответствует колебаниям поверхности жидкости на частоте накачки  $f_p$ . Остальные пики, частоты которых кратны частоте накачки, возникают вследствие нелинейных трёхволновых процессов, осуществляющих передачу энергии в диссипативную область. В диапазоне частот от 100 Гц до 10 кГц турбулентный каскад можно описать степенной функцией близкой к  $P_{\omega}^2 \sim \omega^{-2.5}$ . На высоких частотах, от 1 до 10 кГц, в спектре  $P_{\omega}^2$  наблюдаются провалы на частотах 2 кГц, 4.5 кГц, 6 кГц. Инерционный интервал, как видно, начинается на частотах около 100 Гц и простирается до 10 кГц. Выше 10 кГц отчетливо выделяется область диссипации, в которой каскад резко затухает.

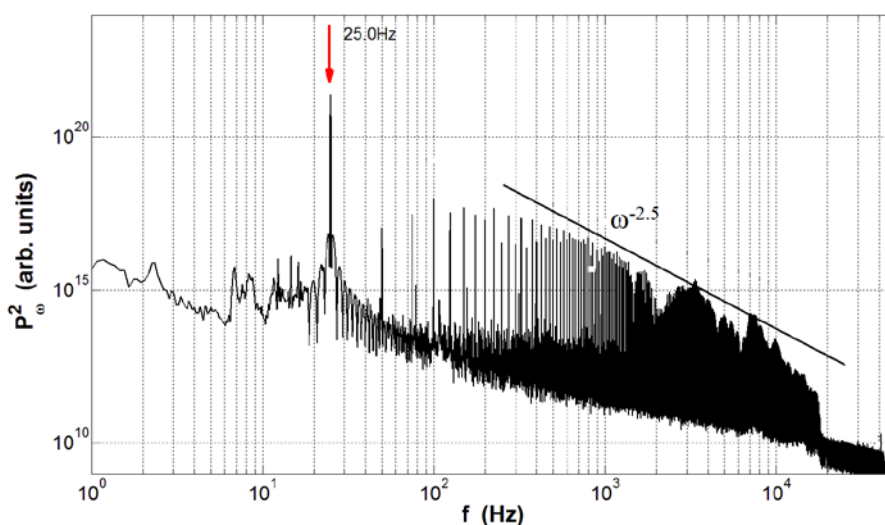


Рис. 2. Турбулентный спектр на поверхности жидкого водорода при интенсивной накачке на частоте 25.0 Гц. Прямая линия соответствует зависимости, пропорциональной  $\omega^{-2.5}$ .

Понижение частоты монохроматической накачки до  $f_p = 24.2$  Гц без изменения ее амплитуды привело к появлению в спектре гармоник на половинной частоте  $f_p/2$  (рис. 3). Высокочастотная область распределения  $P_{\omega}^2$  также заметно изменилась. Теперь распределение  $P_{\omega}^2$  состоит из гармоник с частотами кратными частоте  $f_p/2$ . На частоте около 1.5 кГц провал в спектре  $P_{\omega}^2$  стал более выраженным по сравнению со спектром на рисунке 2, а на высоких частотах появились осцилляции около некоторой средней частотной зависимости. В диапазоне частот от 500 Гц до 5 кГц спектр  $P_{\omega}^2$  можно также описать частотной зависимостью  $\omega^{-2.5}$ . Переход из инерционного интервала в диссипативную область стал более гладким.

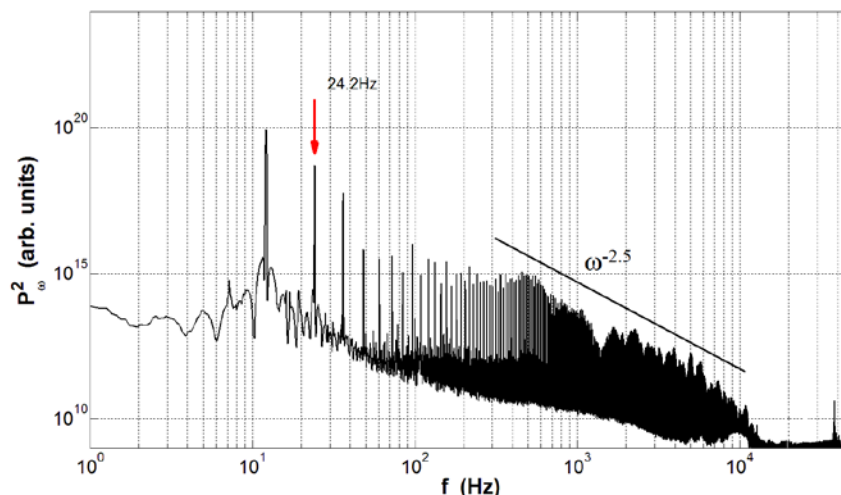


Рис. 3. Турбулентный спектр на поверхности жидкого водорода при интенсивной накачке на частоте 24.2 Гц. Наблюдается генерация гармоник на частоте  $f_p/2$ . Прямая линия соответствует зависимости, пропорциональной  $\omega^{-2.5}$ .

После дальнейшего уменьшения частоты накачки на 0.2 Гц до  $f_p = 24.0$  Гц при неизменной амплитуде накачки кроме гармоник на половинной частоте в спектре появляются низкочастотные пики в частотном диапазоне от 0.64 Гц до 24 Гц (рис. 4).

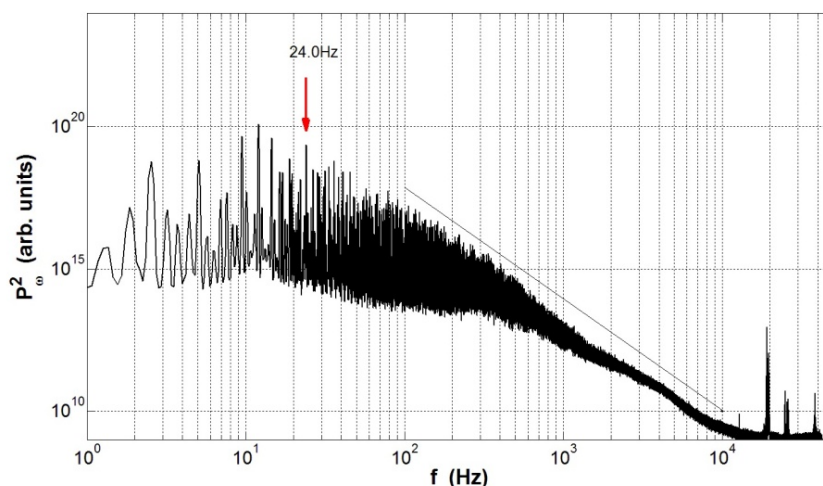


Рис. 4. Турбулентный каскад на поверхности жидкого водорода при интенсивной накачке на частоте 24.0 Гц. Наблюдается генерация субгармоник на частотах ниже  $f_p/2$ .

Заметим, что частота низкочастотной гармоник в разных экспериментах изменялась от 0.6 до 1.2 Гц, по-видимому, в зависимости от уровня жидкости в ячейке. Видно, что появление низкочастотных субгармоник привело к серьёзной перестройке спектра на высоких частотах. Пропали провалы на каскаде, и наблюдается чётко определяемый инерционный интервал, в котором распределение  $P_\omega^2$  удовлетворительно описывается

степенной функцией. Для наглядности на рисунке приведена прямая линия, соответствующая степенной зависимости  $\omega^{-3.75}$ . Более крутая частотная зависимость, по-видимому, связана с высоким уровнем возбуждения волн [19]. Диссипативная область с экспоненциальным затуханием каскада в этом распределении не наблюдается.

На рисунке 5 показаны детально гармоники, возникшие вследствие нелинейного взаимодействия волн. Прекрасно наблюдаются колебания на частотах  $f_1 = 0.64$  Гц,  $f_2 = 1.3$  Гц,  $f_3 = 1.9$  Гц,  $f_4 = 2.5$  Гц,  $f_5 = 3.2$  Гц,  $f_6 = 5.1$  Гц,  $f_7 = 6.9$  Гц,  $f_8 = 7.6$  Гц,  $f_9 = 9.5$  Гц,  $f_{10} = 12.0$  Гц,  $f_{11} = 14.5$  Гц.

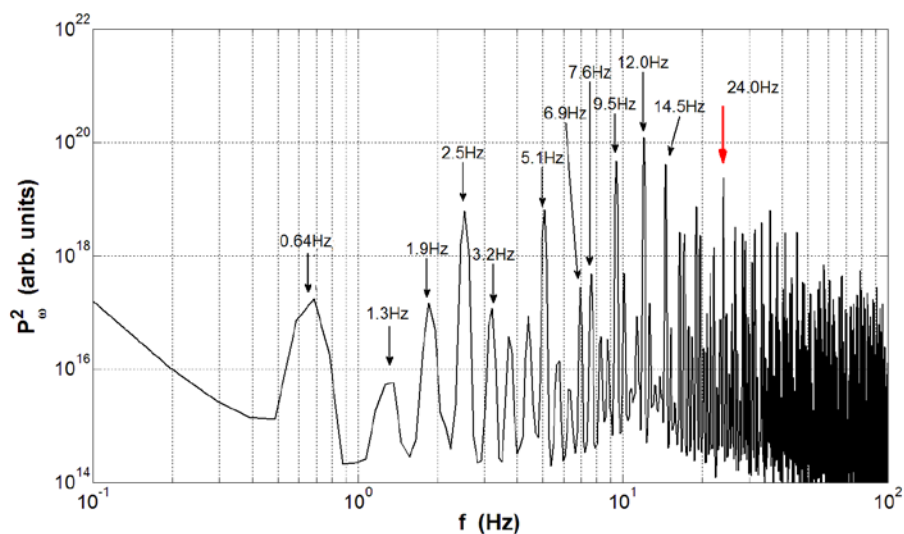


Рис. 5. Спектр  $P_\omega^2$  на поверхности жидкого водорода на частотах ниже частоты интенсивной накачки 24.0 Гц.

На рисунке 5 прослеживается тенденция к уменьшению амплитуды субгармоник с понижением частоты. По-видимому, это связано, как с изменением аппаратной функции в низкочастотной области, так и с вязкими потерями, обусловленными трением волн о дно и стенки ячейки. В дальнейшем при понижении частоты возбуждающей силы ещё на 0.2 Гц до  $f_p = 23.8$  Гц приводило к исчезновению низкочастотных субгармоник, за исключением пика на половинной частоте.

Поэтому уменьшение в 10 раз величины коэффициента кинематической вязкости при замене жидкого водорода на сверхтекучий гелий могло бы привести к существенному изменению распределения  $P_\omega^2$  на частотах ниже частоты накачки.

Эксперименты со сверхтекучим гелием проводились на цилиндрической ячейке. Оказалось, что и на цилиндрической ячейке, можно наблюдать формирование низкочастотных гармоник при определённых частотах возбуждения поверхности. На рисунке 6 представлен турбулентный спектр поверхностных волн на поверхности

сверхтекучего гелия при умеренной монохроматической накачке на частоте  $f_p = 68$  Гц и амплитуде накачки  $U_d = 4$  В. Напомним, что постоянное напряжение, приложенное к металлическому стакану, составляло 600 В, а амплитуда переменного напряжения в экспериментах со сверхтекучим гелием значительно меньше, чем в экспериментах с жидким водородом. В диапазоне частот от 100 Гц до 5 кГц отчётливо виден инерционный интервал, в котором турбулентный спектр описывается степенным законом  $P_\omega^2 \sim \omega^{-3.5}$ . На частотах выше высокочастотного края инерционного интервала (4 кГц) наблюдается резкое затухание каскада.

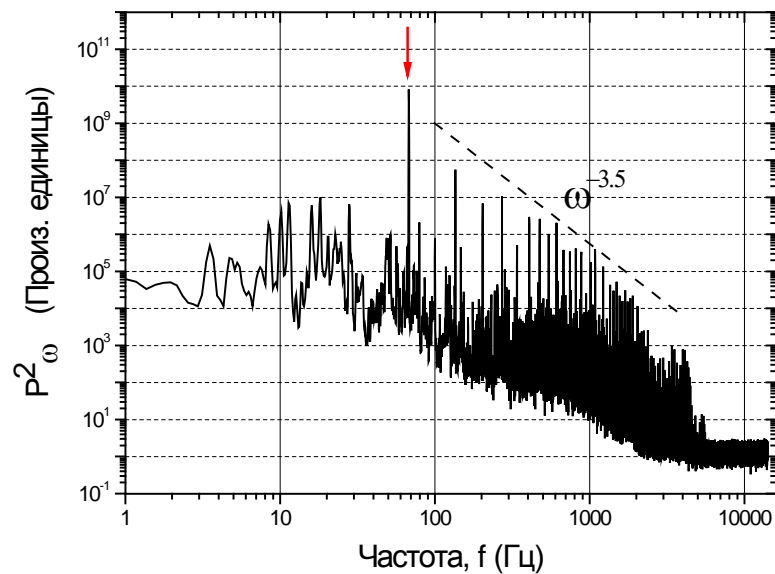


Рис. 6. Турбулентный спектр капиллярных волн  $P_\omega^2$  на поверхности He-II в цилиндрической ячейке при умеренной гармонической накачке  $U_d = 4$  В. В инерционном интервале спектр описывается степенным законом (прямая линия).

При дальнейшем увеличении амплитуды накачки в несколько раз до  $U_d = 14$  В турбулентный спектр существенно изменяется. На рисунке 7 показано стационарное распределение  $P_\omega^2$  в широком частотном диапазоне при интенсивной накачке. Кроме высокочастотных гармоник в спектре появились низкочастотные гармоники. Как видно, генерация низкочастотных гармоник привела к значительным изменениям в прямом турбулентном каскаде. Плотность пиков значительно увеличилась. На частотах выше частоты накачки в инерционном интервале от 100 Гц до 1 кГц распределение  $P_\omega^2$  хорошо описывается частотной функцией пропорциональной  $\omega^{-2.5}$ , то есть наклон изменился на приблизительно единицу по сравнению со спектром, приведённым на рисунке 6. Диссипативная область расширилась, а каскад на высоких частотах затухает по закону, близкому к экспоненциальному.

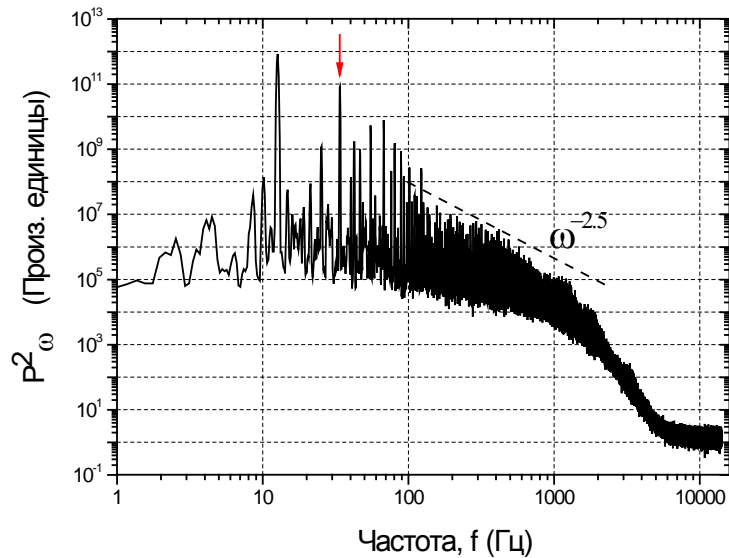


Рис. 7. Спектр поверхностных волн  $P_{\omega}^2$  на поверхности He-II в цилиндрической ячейке. При интенсивной гармонической накачке наблюдается генерация низкочастотных субгармоник.

На рисунке 8 показано распределение  $P_{\omega}^2$  в узком интервале частот от 1 Гц до 100 Гц. Стрелкой отмечен пик на частоте накачки равной  $f_p = 68$  Гц. Частота самого мощного низкочастотного пика составляет 12.6 Гц, что близко к частоте пятого резонанса экспериментальной ячейки. Кроме этого виден пик на половинной частоте  $f_p/2 = 34$  Гц. На низкой частоте присутствуют два широких пика с частотами 2.3 Гц и 4.3 Гц. Остальные пики являются результатом нелинейного волнового взаимодействия.

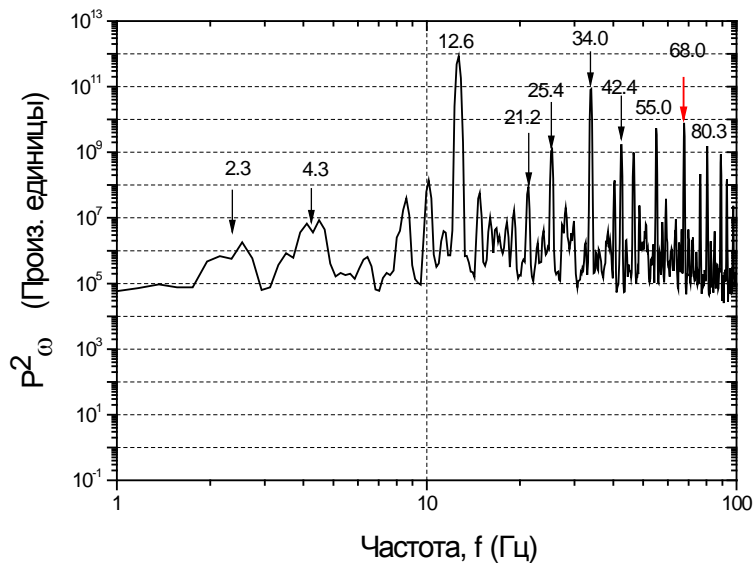


Рис. 8. Субгармоники на частотах ниже частоты накачки на поверхности He-II в цилиндрической ячейке при интенсивной накачке.



#### 4. Обсуждение результатов

Вначале отметим, что в области низких частот мы не можем говорить однозначно о принадлежности волны к гравитационному или капиллярному диапазону, так как их частоты незначительно отличаются от оценённой граничной частоты  $f_0 = 16$  Гц. Поэтому вообще говоря, мы имеем дело с волнами, которые являются капиллярно-гравитационными, а поэтому трёхволновые процессы распада и слияния оказываются не запрещёнными и при частотах ниже  $f_p$  [20].

Формирование низкочастотных субгармоник на частотах значительно ниже частоты накачки на распределение  $P_\omega^2$  в квадратной ячейке свидетельствует, что изменение геометрии ячейки в экспериментах с жидким водородом, сопровождаемое переходом к двумерному - пространству и возрастанием плотности резонансных мод, оказалось определяющим для формирования обратного каскада в капиллярно-гравитационной области. Так как низкочастотные гармоники, хорошо генерируются при накачке на частоте 24.0 Гц и не формируются при накачках на частотах 24.2 Гц и 25.0 Гц, то можно сделать заключение, что дискретность в спектре поверхностных волн определяет возможные взаимодействия волн, удовлетворяющие законам сохранения энергии и импульса с учётом уширения резонансных пиков на величину  $\delta$  (4). Видно, что расстройка в 0.2 Гц приводит к существенным изменениям на низких частотах. Поэтому можно предположить, что значение  $\delta$  для процессов распада половинной гармоники на низкочастотные субгармоники находится на уровне  $\delta \sim 0.1$  Гц. Оценка величины вязкого уширения пика на частоте 12 Гц дает значение  $\Delta \omega_v / 2\pi = 4 \cdot 10^{-3}$  Гц, что много меньше требуемого уширения  $\delta$ . Поэтому можно пролагать, что уширение пика порядка  $\delta \sim 0.1$  Гц на частоте 12 Гц обусловлено в основном нелинейным взаимодействием между соседними гармониками  $\Delta \omega_n$ , а  $f(A) \sim 0.1$ .

Генерация гармоники на половинной частоте, является результатом распада волны на частоте накачки. Причина этого может быть связана с нелинейным взаимодействием волн. Однако, не следует исключать механизм, связанный с параметрической неустойчивостью системы, возбуждаемой на резонансной частоте  $f_p$ . Гармоники на частотах ниже половинной частоты однозначно являются результатом нелинейных волновых процессов — распада волны на две волны с разными частотами. Так, например, на рисунке 5 можно выделить следующие трёхволновые процессы, приводящие к передаче энергии в сторону низких частот на поверхности жидкого водорода:

$$14.5 \text{ Гц} \Rightarrow 7.6 \text{ Гц} + 6.9 \text{ Гц}$$



$$12 \text{ Гц} \Rightarrow 6.9 \text{ Гц} + 5.1 \text{ Гц}$$

$$7.6 \text{ Гц} \Rightarrow 5.1 \text{ Гц} + 2.5 \text{ Гц}$$

$$2.5 \text{ Гц} \Rightarrow 1.9 \text{ Гц} + 0.6 \text{ Гц}.$$

Обратим внимание на то, что пик на частоте 12 Гц имеет спутники, отстоящие от него на расстоянии равном  $\pm 2.5$  Гц. Скорее всего, спутники возникли в результате нелинейного взаимодействия двух резонансов на частотах 12 Гц и 2.5 Гц. Однако пики с резонансными частотами 9.5 Гц, 7.6 Гц, 5.1 Гц и 2.5 Гц имеют спутники, отстоящие от основного пика на приблизительно 0.6 Гц. Кроме того, отметим, что пики на частотах 3.6 Гц и 6.2 Гц спутников не имеют. Поэтому, можно предполагать, что спутники у некоторых низкочастотных пиков возникают в результате их взаимодействия с поверхностной волной с частотой около 0.64 Гц.

Оценка по формуле (1) с учётом приложенного перпендикулярного электрического поля даёт наименьшую резонансную частоту волны в квадратной ячейке со стороной 40 мм равную 0.6 Гц при постоянном напряжении около  $U_c = 1800$ В, которая значительно превосходит величину постоянного напряжения, приложенного между обкладками диода. Однако следует иметь в виду, что в экспериментах заряженная поверхность не является плоской, так на ней возбуждаются волны переменным электрическим полем. Поэтому условие эквипотенциальности заряженной поверхности, предполагаемое для формулы (1) нарушается. Следует также отметить, что амплитуда низкочастотных колебаний первого резонанса с длиной волны равной 80 мм может достигать величины 0.5 мм, а поэтому расстояния  $d$  и  $h$  медленно осциллируют. При этом угловая амплитуда волны в экспериментальной ячейке еще не превосходит величину 0.05 рад, максимально регистрируемую в наших экспериментах. Кроме того, амплитуда переменного напряжения, прикладываемого к ячейке не является малой по сравнению с постоянным напряжением,  $U_c/U_d \approx 0.4$ . Суммарная максимальная величина  $U_d + U_c$  достигает 1100 В на частоте накачки. Таким образом, формула (1) справедливая при малых амплитудах волн на заряженной поверхности, в нашем случае только качественно отражает тенденцию в смягчении спектра колебаний заряженной. Эта задача требует отдельного рассмотрения.

В экспериментах со сверхтекучем гелием амплитуда переменного напряжения  $U_d$  значительно меньше величины постоянного напряжения  $U_c$ , приложенного между обкладками конденсатора. Судя по угловым отклонениям лазерного луча, амплитуда волн на поверхности гелия, также значительно меньше, чем на поверхности жидкого водорода.

Поэтому влияние переменного электрического поля и колебаний поверхности на дисперсию поверхностных волн незначительно. Частоты низкочастотных пиков с частотами 2.3 Гц и 4.3 Гц, оценённые по формуле (1) близки к частотам первой и второй резонансных мод в цилиндрической ячейке. Поэтому можно заключить, что эти пики являются результатом распада волн с более высокими частотами, например:

$$25.4 \text{ Гц} \Rightarrow 21.2 \text{ Гц} + 4.3 \text{ Гц}$$

$$12.6 \text{ Гц} \Rightarrow 10.1 \text{ Гц} + 2.5 \text{ Гц}$$

Отметим особо, что амплитуда пика на частоте 12.6 Гц, который является, по-видимому, результатом взаимодействия пиков с частотами 55 Гц и 42.4 Гц, значительно превосходит амплитуду пика на частоте накачки. Оценка показывает, что формирование низкочастотных пиков приводит к перераспределению энергии в системе поверхностных волн: почти 90 процентов энергии поверхностных колебаний сосредоточено в низкочастотной области на частотах ниже частоты накачки. Эта энергия передаётся из области накачки в область низких частот в результате нескольких процессов распада, в которых участвуют несколько резонансных пиков. На низких частотах энергия диссипируется в результате вязкого трения волн о дно и стенки экспериментальной ячейки.

## **Заключение**

Таким образом, экспериментально показано, что выбором дискретности в спектре поверхностных колебаний в капиллярно-гравитационной области и частоты возбуждающей силы можно создать условия для передачи энергии, как в область низких частот, так и в область высоких частот, обусловленную в основном трёхволновыми процессами. При этом выполнение законов сохранения энергии и импульса в низкочастотной области оказывается возможным только в результате уширения резонансных пиков, в основном, из-за нелинейного взаимодействия волн.

Авторы благодарны Л. П. Межову-Деглину, Г. В. Колмакову, и В. В. Лебедеву за полезные дискуссии. Работа выполнена при частичной поддержке проекта программы Президиума РАН «Квантовые мезоскопические и неупорядоченные структуры», РФФИ (проект № 13-02-00329).

## **Литература**

1. Черникова М.Д. ФНТ. 1976. Т. 2. С. 1374.

2. Zakharov V.E., L'vov V.S. and Falkovich G., Kolmogorov. Spectra of Turbulence I (Springer-Verlag), 1992.
3. Wright W. B. et al. Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 76. P. 4528.
4. Henry E. et al. Europhys. Lett. 2000. Vol. 52 (1). P. 27.
5. Punzmann H., Shats M.G. and Xia H. Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 103, 064502.
6. Brazhnikov M.Yu. et al. Europhys. Lett. 2002. Vol. 58 (4). P. 510.
7. Deike L., Berhanu M., and Falcon E. Physical Review E. 2014. Vol. 89. 023003.
8. Абдурахимов Л.В., Бражников М.Ю., Левченко А.А., Ремизов И.А., Филатов С.В. УФН. 2012. Т. 182. С. 879.
9. Brazhnikov M.Yu., Abdurakhimov L.V., Filatov S.V., Levchenko A.A. Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 93 (1). С. 34-36.
10. Falcon E. et al. Phys. Rev. Lett. 2007. Vol. 98. 094503.
11. Efimov V.B., Ganshin A.N., McClintock P.V.E. Phys. Rev. B. 2012. Vol. 86. 054515.
12. Абдурахимов Л.В., Бражников М.Ю., Левченко А.А., Ремизов И.А., Филатов С.В. Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 95. С. 751.
13. Kartashova E.A. Physica D. 1990. 46, 43, D54. P. 125.
14. Pushkarev A.N., Zakharov V.E. Physica D. 2000. Vol. 135. P. 98.
15. Landau L.D., Lifshitz E.M. Fluid Mechanics, Course of Theoretical Physics, vol. 6. Pergamon Press, 1987.
16. Бражников М.Ю., Левченко А.А., Межов-Деглин Л.П. 2002. ПТЭ. Т. 6. С. 31.
17. Ryzhenkova I.V. and Falkovich G.E. JETP. 1990. Vol. 98. P. 1931.
18. Brazhnikov M.Yu., Abdurakhimov L.V. and Levchenko A.A. JETP Letters. 2009. Vol. 89, No. 3. P. 120-123.
19. Pushkarev A.N., Zakharov V.E. Physica D. 2000. Vol. 135. P. 98-116.
20. Brazhnikov M.Yu. et al., to be published.

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ МАГНИТНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ ДИМЕТИЛСИЛОКСАНА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Балашою М.А.<sup>1,5</sup>, Лебедев В.Т.<sup>2</sup>, Бика И.<sup>3</sup>, Райхер Ю.Л.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> *Объединённый институт ядерных исследований, г. Дубна*

<sup>2</sup> *Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, г. Гатчина*

<sup>3</sup> *Западный университет Тимишоара, Тимишоара, Румыния*

<sup>4</sup> *Институт механики сплошных сред УрО РАН, г. Пермь*

<sup>5</sup> *Национальный институт ядерной физики и инженерии им. Хория Хулубей,  
Бухарест, Румыния*

e-mail: [balas@jinr.ru](mailto:balas@jinr.ru)

Методом малоуглового рассеяния нейтронов изучены структурные особенности магнитного эластомера, состоящего из полимерной матрицы и ансамбля диспергированных в ней феррочастиц (концентрация в пределах 0–6 масс. %). Образцы материала представляли собой плёнки, полученные полимеризацией в присутствии внешнего магнитного поля до 1 кГс, ориентированного нормально к плоскости плёнки.

## 1. Введение

Магнитные эластомеры — дисперсии наночастиц ферромагнетика в матрицах, обладающих молекулярной анизотропией — один из самых интересных классов в огромном семействе «умных» материалов [1–10]. Функциональные свойства этих композитов сочетают высокоэластичность полимеров и высокую чувствительность к внешнему полю, присущую ферромагнитным материалам. Такая уникальная комбинация обуславливает широкие возможности использования магнитных эластомеров в электронике, электротехнике, медицине, в авиационных и космических технологиях. Однако успешное развитие инженерных разработок возможно только при условии, что накоплен достаточный объём фундаментальных знаний о синтезе магнитных эластомеров, об их структуре и физических свойствах.

С этой точки зрения первоочередную важность приобретает вопрос о взаимосвязи макромолекулярных структур и дисперсной фазы, о том, в какой степени можно добиться упорядочения системы, воздействуя на последнюю магнитным полем и/или варьируя содержание магнитного наполнителя. Уникальную возможность зондирования структуры дисперсий наночастиц в жидких и полимерных матрицах на мезомасштабах, то есть в интервале длин от размера отдельной частицы до характерного межчастичного

расстояния, дают малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) и рентгеновского излучения (МУРР) [9, 11–16].

В настоящей работе представлен обзор обнаруженных методом МУРН структурных особенностей магнитных эластомеров, представляющих собой плёнки, полимеризация которых проводилась в магнитном поле, перпендикулярном их плоскости.

## 2. Экспериментальная часть

Исследуемые магнитные эластомеры (МЭ) были получены методом радикальной полимеризации диметилсилоксана с добавлением феррожидкости на основе магнетита [17]. Концентрация магнитного наполнителя в образцах [18–20] составляла 1.27; 3.9; 5.88 масс.% (см. табл. 1). Магнитное поле с индукцией  $B = 0; 0.28; 0.56$  и  $1.12$  кГс было направлено перпендикулярно к плоскости полимерной плёнки, толщина которой составляла  $\sim 0.5$  мм. В качестве эталонного образца была изготовлена такая же плёнка, но без феррочастиц — образец  $P_1$  в таблице 1.

Таблица 1. Основные параметры исследуемых образцов

№ образца	Концент. $Fe_3O_4$ , $C$ масс.%	Концент. $Fe_3O_4$ , $\varphi$ об.%	Индукция, кГс	Ориентация поля
$P_1$ , эласт.	--	--	0	--
$P_{12}$	5.88	1.15	0	--
$P_{13}$	5.88	1.15	0.28	$\perp$
$P_{14}$	5.88	1.15	0.56	$\perp$
$P_{15}$	5.88	1.15	1.12	$\perp$
$P_{22}$	3.9	0.75	0	--
$P_{23}$	3.9	0.75	0.28	$\perp$
$P_{24}$	3.9	0.75	0.56	$\perp$
$P_{25}$	3.9	0.75	1.12	$\perp$
$P_{32}$	1.27	0.24	0	--
$P_{33}$	1.27	0.24	0.28	$\perp$
$P_{34}$	1.27	0.24	0.56	$\perp$
$P_{35}$	1.27	0.24	1.12	$\perp$

Эксперименты по МУРН проводились при комнатной температуре (20 С) на дифрактометре «Мембрана» (ПИЯФ) в диапазоне переданного импульса  $q = (4\pi / \lambda) \sin(\theta / 2) = 0.03 - 0.8 \text{ нм}^{-1}$  ( $\theta$  — угол рассеяния, длина волны нейтронов  $\lambda = 0.3 \text{ нм}$ ,  $\Delta\lambda / \lambda = 0.25$ ). Падающий пучок был направлен ортогонально поверхности плёнки; во всех экспериментах исследуемые образцы были изотропны в плоскости

рассеяния. Таким образом, интенсивность рассеяния является функцией только от модуля вектора рассеяния  $q$ . Поскольку образец имеет достаточно высокий коэффициент пропускания пучка ( $Tr \approx 0.8$ ), то процессом многократного рассеяния можно пренебречь.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Структура эластомеров с высоким содержанием магнитной фазы

Предварительно были рассчитаны рассеивающие способности полимерной матрицы и феррочастиц. Оценивались контрасты, между материалом матрицы и возможными пустотами в ней, а также между частицами матрицей. Материал матрицы — полидиметилсилоксан,  $[C_2H_6OSi]_n$ , в блоке имеет плотность  $\rho_s = 0.965 \text{ г/см}^3$  и характеризуется весьма низкой плотностью длины когерентного рассеяния  $K_s = 6.313 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ . Магнетит (плотность  $\rho_m = 5.2 \text{ г/см}^3$ ) имеет на 2 порядка более высокую плотность длины когерентного рассеяния  $K_m = 6.971 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , и для частиц магнетита в матрице контраст высокий,  $\Delta K_m = K_m - K_s = 6.91 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Отношение плотностей длины когерентного рассеяния для поры и частицы составляет  $(K_s / \Delta K_m)^2 = 8.4 \cdot 10^{-5}$ , то есть рассеивающая способность частицы магнетита в матрице превосходит рассеивающую способность поры того же размера на четыре порядка. Рассеяние от феррочастиц внутри матрицы не должно сильно маскироваться эффектами рассеяния от наноразмерных пор (неоднородностей матрицы), сопоставимых по размерам с частицами, даже при низком объемном содержании частиц на уровне долей процента. В общей измеряемой интенсивности рассеяния существенную роль может играть только часть, связанная с крупными (на порядок и более) структурными элементами матрицы.

На рисунке 1 представлены зависимости интенсивностей рассеяния нейтронов  $I(q)$  от переданного импульса (при ортогональной геометрии падения пучка на плоскость образца) для ненаполненной матрицы P<sub>1</sub> (1) и магнитных эластомеров P<sub>12</sub>-P<sub>15</sub> (2–5) с высоким содержанием магнитной фазы (5.88 масс. %).

Как видно на рисунке, исходная полимерная матрица вызывает интенсивное рассеяние главным образом в области малых импульсов  $q \sim 0.1 \text{ нм}^{-1}$  и является структурированной на масштабах  $D = 2\pi / q \sim 60 \text{ нм}$ . Введение феррочастиц в матрицу ведёт к усилению рассеяния, главным образом, при сравнительно высоких импульсах  $q \sim 0.4 - 0.8 \text{ нм}^{-1}$ , соответствующих характерному размеру частиц  $2\pi / q \approx 7.85 \div 15.7 \text{ нм}$ .

Таким образом, в МЭ поле указанной величины не приводит к образованию крупных по размеру (массе) агрегатов феррочастиц. Это отличает магнитные полимеры от феррожидкостей, где в подобных полях формируются отчётливо выраженные цепные кластеры магнитных частиц, ориентированные вдоль силовых линий поля.

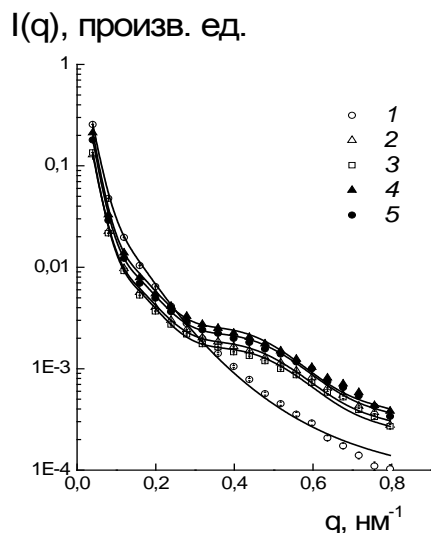


Рис. 1. Зависимости интенсивностей рассеяния нейтронов  $I(q)$  от импульса для ненаполненной матрицы  $P_1$  (1) и ферроэластомеров  $P_{12}$ – $P_{15}$  (2-5); пучок нормален к плоскости плёнки; линии — функции аппроксимации, построенные по формуле (1).

Причина слабой агрегированности МЭ заключается, по-видимому, в том, что ещё на начальном этапе синтеза феррочастицы адсорбируют на себе олигомерные молекулы. При полимеризации эти оболочки затрудняют образование плотных кластеров. Более того, даже если под действием усиленного внешним полем диполь-дипольных сил частицы сближаются, то после окончания синтеза и снятия поля области, повышенной концентрации молекул (локализованные в зазоре между частицами) будут обладать избыточной энтропийной упругостью. Последняя будет стремиться раздвинуть частицы, магнитное взаимодействие которых ослабевает после снятия поля. В итоге, образовавшиеся кластеры «разрыхляются», и остаточные пространственные корреляции феррочастиц в МЭ оказываются небольшими.

Анализ зависимости интенсивностей рассеяния от переданного импульса для матрицы  $P_1$  привёл к модельной функции рассеяния

$$I(q) = I_{01} \exp\left[-\frac{1}{3}(qR_G)^2\right] + I_{02} \left[1 + (qR_C)^2\right]^{-2}, \quad (1)$$

удовлетворительно описывающей данные (рис. 1). Первое слагаемое в (1) связано с крупными неоднородностями матрицы — полимерными кластерами с радиусом инерции

$R_G$ . Параметр  $I_{01} \propto (\Delta K_A)^2 N_A V_A^2$ , характеризующий интенсивность рассеяния от системы кластеров при  $q \rightarrow 0$ , пропорционален квадрату фактора контраста  $\Delta K_A$  кластера на фоне среднего по объёму образца уровня плотности длины когерентного рассеяния, численной концентрации кластеров  $N_A$  и квадрату объёма кластера  $V_A$ .

Второе слагаемое описывает небольшие по размеру (радиус корреляции,  $R_C$ ) неоднородности упаковки полимерных цепей. Это домены, имеют масштаб молекулярного клубка; соответствующий им параметр  $I_{02} \propto (\Delta K_d)^2 N_d V_d^2$  пропорционален квадрату фактора контраста для домена, численной концентрации доменов и квадрату объёма отдельного домена.

Анализ данных с использованием модельной функции (1) дал радиус корреляции глобулярных доменов  $R_C \sim 6.4 - 6.6$  нм и радиус инерции кластера образовавшиеся при самоорганизации доменов во вторичные структуры ( $\sim 10$  доменов),  $R_G \sim 40$  нм. При тесном контакте центры доменов могут сближаться на расстояние порядка их диаметра, то есть  $2R_p \approx (9/2)^{1/4} R_C \approx 18$  нм.

Из данных о строении матрицы можно составить представление о том, как располагаются в ней феррочастицы. Они имеют размер меньше, чем домены матрицы, то есть, достаточно свободно могут занимать междоменное пространство. В этом случае домены играют роль “спейсеров”, задавая масштаб межчастичных расстояний в объёме эластомера.

При анализе данных, полученных на плёнках МЭ, за основу была взята функция (1), модифицированная с учётом вклада рассеяния от отдельных феррочастиц:

$$I(q) = I_{01} \exp\left[-\frac{1}{3}(qR_G)^2\right] + I_{02} \left[1 + (qR_C)^2\right]^{-2} \left[1 + n \sin(qL)/qL\right]. \quad (2)$$

Функция (2) удовлетворительно аппроксимирует данные при значениях параметров, приведённых в таблице 2. Параметры  $I_{01}$  и  $R_G$  имеют тот же смысл, что и выше, а величины  $I_{02}$  и  $R_C$  описывают малые структурные элементы системы: композитные объекты типа феррочастиц в полимерных оболочках, коррелирующие в пространстве на характерном расстоянии  $L \sim 15 - 16$  нм, когда в среднем частица имеет  $n \sim 1.2 - 1.3$  ближайших соседей.

Из анализа данных для матрицы и ферроэластомеров с помощью функций (1) и (2) выяснилось, что введение феррочастиц ведет к уменьшению неоднородности матрицы.



Так, при наличии феррочастиц и полимеризации во внешнем поле до 0.28 кГс не обнаружено заметного прироста интенсивности рассеяния  $I_{01}$ .

Таблица 2. Параметры функций (1) и (2) для матрицы P<sub>1</sub> и магнитных эластомеров серии и P<sub>12</sub>-P<sub>15</sub>.

№ образца	$B$ , кГс	$I_{01}$ , отн.ед.	$R_G$ , нм	$I_{02} \times 10^{-5}$ , отн.ед.	$R_C$ , нм	$n$	$L$ , нм
P <sub>1</sub>	0	0.487±0.002	39.3±0.1	4590 ±60	6.37±0.04	-	-
P <sub>12</sub>	0	0.249±0.001	38.1±0.1	617±3	2.33±0.01	1.21±0.01	15.6±0.1
P <sub>13</sub>	0.28	0.273±0.001	38.8±0.1	563±5	2.35±0.01	1.30±0.02	15.4± 0.1
P <sub>14</sub>	0.56	0.436±0.001	39.2±0.1	895±5	2.43±0.01	1.26±0.01	15.9± 0.1
P <sub>15</sub>	1.12	0.363±0.002	38.8±0.1	762±8	2.35±0.02	1.27±0.02	15.5± 0.1

### 3.2 Анализ данных МУРН в образцах магнитных эластомеров с умеренным и низким содержанием магнитной фазы

В настоящем разделе изучены две серии образцов, содержащих 3.9 масс. % магнетита (P<sub>22</sub>-P<sub>25</sub>) и 1.27 масс. % магнетита (P<sub>32</sub>-P<sub>35</sub>). Образцы второй и третьей серий также подвергались в процессе синтеза воздействию магнитного поля, перпендикулярного плоскости плёнки (варьирование индукции  $B = 0 - 1.12$  кГс, табл.1). Для обеих серий образцов опыты рассеяния были сделаны в ортогональной геометрии.

Как и выше, для интерпретации данных использованы функции рассеяния, учитывающие наличие в структуре матрицы полимерных доменов (радиус корреляции  $R_C$ ), кластеров (радиус инерции  $R_G$ ), образованных в результате ассоциации этих доменов и вклад феррочастиц. Рассеяние от этих структур описывают соответственно первое и второе слагаемые функции (2).

Из сравнения параметров в таблице 3 видно, что поле не сильно возмущает структуру полимерной подсистемы (рис. 2 и рис. 3). Вклад матрице в рассеяние (параметр  $I_{01}$ ) остаётся примерно на одном уровне, несмотря на значительные изменения индукции при синтезе. При этом размер кластеров  $R_G \sim 40$  нм также остаётся стабильным. В качественном отношении характер рассеяния, связанного с полимерной подсистемой существенно не изменяется. Единственный заметный эффект магнитного поля ( $B = 1.12$  кГс) выражается в увеличении интенсивности рассеяния от полимерных кластеров в пределах 10-20 % относительно данных для ферроэластомера, синтезированного без магнитного поля (рис. 2).

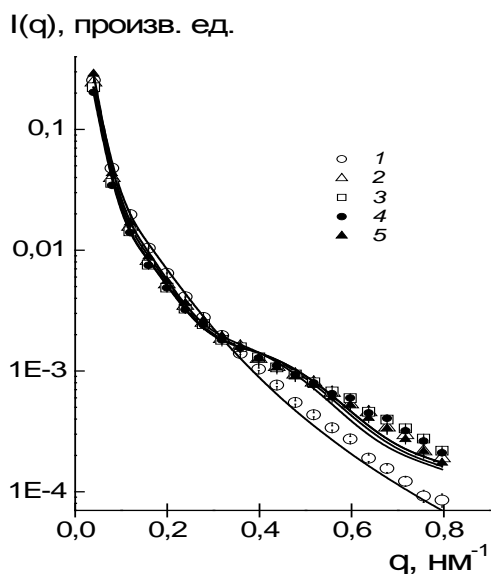


Рис. 2. Интенсивность рассеяния  $I(q)$  в зависимости от переданного импульса для матрицы  $P_1$  (1) и магнитных эластомеров  $P_{22}$ - $P_{25}$  (2-5); ортогональная геометрия рассеяния; линии — функции аппроксимации (1) и (2) для матрицы  $P_1$  и образцов  $P_{22}$ - $P_{25}$ .

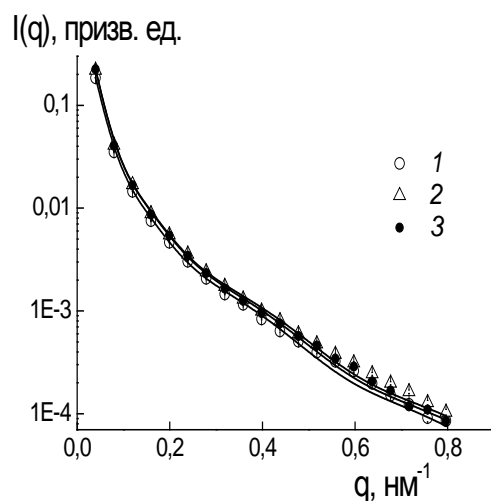


Рис. 3. Интенсивность рассеяния  $I(q)$  в зависимости от переданного импульса для магнитных эластомеров  $P_{32}$  (1),  $P_{33}$  (2),  $P_{35}$  (3); ортогональная геометрия рассеяния; линии — функции аппроксимации (2) для  $P_{32}$ - $P_{35}$ .

Полученные параметры (табл. 3) дают информацию о размерах композитных доменов, имеющих радиус корреляции  $R_C \sim 3.2-3.4$  нм. В приближении сферы этим значениям соответствует геометрический радиус композитной частицы  $R_p \approx (9/2)^{1/4} R_C \approx 4.7-5.0$  нм. В серии образцов  $P_{21}$ - $P_{25}$  с умеренным содержанием магнитной фазы размер композитных доменов примерно на 40 % выше, чем таковой в первой серии ( $P_{12}$ - $P_{15}$ ). Разница между данными для этих серий состоит и в том, что для образцов  $P_{22}$ - $P_{25}$  не зафиксировано явного агрегирования доменов при  $0 \leq B \leq 0.5$  кГс. Только при максимальном значении  $B = 1.12$  кГс обнаружилось усиление рассеяния (параметр  $I_{02}$  на  $\sim 20-30$  % и рост корреляционного радиуса до значения  $R_C \sim 3.7$  нм, то есть на 10%. Полимерное окружение предотвращает агрегирование феррочастиц, они в основном образуют пары на характерном расстоянии друг от друга  $L \sim 16$  нм (среднее число соседей у частицы  $n \sim 1.2-1.3$ ).

Таблица 3. Параметры функции (2) для магнитных эластомеров серий P<sub>22</sub>-P<sub>25</sub> и P<sub>32</sub>-P<sub>35</sub>.

№ образца	$B$ , кГс	$I_{01}$ , отн.ед.	$R_G$ , нм	$I_{02} \times 10^{-5}$ , отн.ед.	$R_C$ , нм	$n$	$L$ , нм
P <sub>22</sub>	0	0.490±0.002	39.0±0.1	1160±19	3.42±0.03	1.30±0.03	15.7± 0.1
P <sub>23</sub>	0.28	0.448±0.001	38.9±0.1	1007±7	3.21±0.01	1.32±0.02	15.6± 0.1
P <sub>24</sub>	0.56	0.399±0.001	38.6±0.1	985±10	3.19±0.02	1.33±0.02	15.6± 0.1
P <sub>25</sub>	1.12	0.603±0.001	39.9±0.1	1406±11	3.71±0.02	1.22±0.01	16.2± 0.1
P <sub>32</sub>	0	0.353±0.002	39.6±0.1	1993±32	4.95±0.04	0.76±0.02	18.4± 0.2
P <sub>33</sub>	0.28	0.422±0.001	39.4±0.1	2146±24	4.77±0.02	0.78±0.01	17.6± 0.1
P <sub>35</sub>	1.12	0.440±0.001	40.0±0.1	2242±26	4.94±0.03	0.74±0.01	17.8± 0.1

Для серии образцов P<sub>32</sub>-P<sub>35</sub> с маленьким содержанием магнитной фазы наблюдаемый радиус корреляции доменов  $R_C \sim 5$  нм, но при этом величина  $R_C$  меньше, чем размер полимерного домена исходной матрицы ( $R_C \sim 6.5$  нм, разд.3.1). Несколько увеличен и радиус  $L \sim 18$  нм, на котором коррелируют композитные домены.

Если сравнить полученные данные разделе в этом и результаты в разделе 3.1, то можно считать, что при переходе к более разреженной системе феррочастиц (уменьшение массовой доли от 3.9% до 1.27%) не происходит радикального изменения распределения частиц в матрице. Их взаимные корреляции сохраняются примерно на том же уровне (образование пар, частицы разделены полимерными доменами диаметром  $L \sim 16 \div 18$  нм).

## Выводы

Полученные параметры, приведённые в таблицах 2 и 3, позволяют сравнить структурные особенности магнитных эластомеров, синтезированных при различных концентрациях магнетита и величине приложенного магнитного поля,  $B$ .

Феррочастицы малого диаметра ( $\sim 7$  нм) взаимодействуют между собой через дипольные силы, энергия которых не превосходят теплового фактора  $kT$ , что не создаёт условий для сильного агрегирования феррочастиц. Преимущественно имеет место образование пар с корреляционным масштабом порядка диаметра полимерного домена (макромолекула или ассоциат из нескольких цепей).

Приложение поля к среде полимеризующегося мономера, содержащего феррочастицы, приводит к структурным изменениям в полимерной матрице. Если сами по себе частицы действуют как дефекты, разрыхляющие матрицу, то ансамбль таких частиц,

ориентированных полей, наоборот, способен усиливать ближний молекулярный порядок (через образование крупных кластеров из полимерных доменов, окружающих частицы).

Таким образом, варьирование концентрации феррочастиц и величины магнитного поля, при котором производится отверждение матрицы, позволяет регулировать структуру полимерной подсистемы, воздействовать на плотность упаковки макромолекул и на характер анизотропии надмолекулярной структуры эластомера.

## Литература

1. Torok Gy., Lebedev V.T., Cser L., Zrinyi M. NSE-study of magnetic phase dynamics in poly(vinylalcohol) ferrogel // *Physica B*. 2000. Vol. 276. P. 396-397.
2. Lebedev V.T., Torok Gy., Cser L., Buyanov A.L., Revelskaya L.G., Orlova D.N., Sibilev A.I. Magnetic particle structure ordering in ferrogel under applied field // *Materials Science Forum*. 2000. Vol. 321-324. P. 773-778.
3. Torok Gy., Lebedev V.T., Cser L., Kali Gy., Zrinyi M. Dynamics of PVA-gel with magnetic macrojunctions // *Physica B*. 2001. Vol. 297. P. 40-44.
4. Balasoiu M., Craus M.L., Kuklin A.I., Plestil J., Haramus V., Islamov A.H., Erhan R., Anitas E.M., Lozovan M., Tripadus V., Petrescu C., Savu D., Savu S., Bica I. Microstructure of magnetite doped elastomers investigated by SAXS and SANS // *J. Optoelectronics and Advanced Materials*. 2008. Vol. 10. P. 2932-2935.
5. Balasoiu M., Anitas E.M., Bica I., Osipov V.A., Orelovich O.L., Savu D., Savu S., Erhan R., Kuklin A.I. SANS of interacting magnetic micro-sized Fe particles in a stomaflex creme polymer matrix // *Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Commun*. 2008. Vol. 2. P. 730-734.
6. Anitas E.M., Balasoiu M., Bica I., Osipov V.A., Kuklin A.I. Small-angle neutron scattering analysis of the microstructure of Stomaflex Crème – Ferrofluid based elastomers // *Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications*. 209. Vol. 3. P. 621-624.
7. Balasoiu M., Craus M.L., Anitas E.M., Bica I., Plestil J., Kuklin A.I. Microstructure of stomaflex based magnetic elastomers // *Physics of the Solid State*. 2010. Vol. 52. P. 917-921.
8. Papaphilipou P.C., Pourgouris A., Marinica O., Taculescu A., Athanasopoulos G.I., Vekas L., Krasia-Christoforou T. Fabrication and characterization of superparamagnetic and thermoresponsive hydrogels based on oleic-acid-coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles, hexa(ethyleneglycol) methyl ether methacrylate and 2-(acetoacetoxy)ethyl // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2010. Vol. 323. P. 557-563.

9. Balasoiu M., Lebedev V.T., Orlova D.N., Bica I. Magnetic field and particle concentration competitive effects on ferrofluid based silicone elastomer microstructure // *Crystallogr. Reports*. 2011. Vol. 56. P. 1177-1180.
10. Stepanov G.V., Borin D.Yu., Kramarenko E.Yu., Bogdanov V.V., Semerenko D.A., Storozhenko P.A. Magnetoactive elastomer based on magnetically hard filler: synthesis and study of viscoelastic and damping properties // *Polymer Science A*. 2014. Vol. 56. P. 603-613.
11. Grabcev B., Balasoiu M., Bica D., Kuklin A.I. Determination of the structure of magnetite particles in ferrofluid by Small Angle Neutron Scattering // *Magneto hydrodynamics*. 1994. Vol. 10. P. 156-162.
12. Grabcev B., Balasoiu M., Tarziu A., Kuklin A.I., Bica D. Application of contrast variation method in SANS experiments with ferrofluids // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 1999. Vol. 201. P. 140-143.
13. Avdeev M.V., Balasoiu M., Aksenov V.L., Garamus V.M., Kohlbrecher J., Bica D., Vekas L. On the magnetic structure of magnetite/oleic acid/benzene ferrofluids by small-angle neutron scattering // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2004. Vol. 270. P. 371-379.
14. Balasoiu M., Avdeev M.V., Aksenov V.L. SANS study of clusters in aqueous magnetic fluids // *Crystallography Reports*. 2007. Vol. 52. P. 505-511.
15. Balasoiu M., Bica I., Raikher Yu.L., Dokukin E.B., Almasy L., Vatzulik B., Kuklin A.I. Particle concentration effects on the ferrofluids based elastomers microstructure // *Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications*. 2011. Vol. 5. P. 514- 517.
16. Balasoiu M., Lebedev V.T., Orlova D.N., Bica I., Raikher Yu.L. SANS investigation of a ferrofluid based silicone elastomer microstructure // *J. Physics: Conference Series*. 2012. Vol. 351. Art. No. 012014.
17. Bica I. Influence of the transverse magnetic field intensity upon the electric resistance of the magnetorheological elastomer containing graphite microparticles // *Material Letterst*. 2009. Vol. 63. P. 2230-2232.
18. Bica D. 1985. RO Patent 90078.
19. Bica D. 1993. PhD Thesis, Polytechnic University of Bucharest.
20. Bica D., Vekas L., Avdeev M., Marinica O., Socoliuc V., Balasoiu M., Garamus V.M. Sterically stabilized water based magnetic fluids: Synthesis, structure and properties // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2007. Vol. 311. P. 17-21.

# БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ В ЖИДКОСТЯХ СО СЛОЖНОЙ РЕОЛОГИЕЙ

**В.В. Русаков, Ю.Л. Райхер**

*Институт механики сплошных сред УрО РАН, г. Пермь*

Развита теория броуновского движения частиц в текучей вязкоупругой среде. Реология несущей жидкости описывается посредством классических структурных схем: как комбинация пружин и демпферов. Показано, что значительное количество сложных разветвлённых конструкций такого типа может быть сведено к эффективной модели Джеффриса: цепочка Максвелла, шунтированная демпфером. Эта схема содержит три материальных параметра, два из которых описывают вязкости (быструю и медленную) и один – упругость. Выведена система уравнений Ланжевена для теплового движения частиц в такой среде. Для случаев одномерного (1D) трансляционного и двумерного (2D) ориентационного (вращение вокруг фиксированной оси) получены аналитические выражения для среднеквадратичного смещения. Показано, что броуновское движение в жидкости Джеффриса имеет три режима: быстрая диффузия (на коротких временах), медленная диффузия (на долгих временах) и их кроссовер – динамический конфайнмент частицы. Представлены взятые из литературы примеры экспериментального наблюдения этих режимов. Построенный формализм использован для рассмотрения частиц с «замороженным» дипольным моментом, ориентационное движение которого представляет собой комбинацию броуновской диффузии и регулярного отклика на приложенное переменное поле. Вычислены динамические восприимчивости ансамблей дипольных частиц в условиях 2D и 3D вращения. Функция  $\chi(\omega)$  для вынужденного 3D вращательного движения в жидкости Джеффриса найдена впервые. Сравнение показывает, что мнимые части восприимчивости,  $\chi''(\omega)$ , в 3D и 2D случаях существенно отличаются. Представленные результаты полезны для теоретической интерпретации данных по микрореологии и для оценок поглощаемой мощности при магнитной гипертермии в вязкоупругих средах.

## **1. Введение**

Термофлуктуационная диффузия малых частиц в сложных жидкостях является предметом, привлекающим постоянное внимание. Броуновское движение, будучи неустранимым широко распространённым процессом, имеет большую важность как для фундаментальной физики композитных систем, так и для практики. Диффузия микро- и/или наночастиц играет важную роль в физической химии, химической технологии, материаловедении неорганических композитов и полимеров и т.д. Диффузионный массоперенос является одним из существенных процессов в биологии клеток и тканей и в биотехнологии, а диффузионное высвобождение лекарств входит в число важнейших вопросов фармакологии и медицины. Однако для полноценного понимания этих

разнообразных явлений теории броуновского движения в классических(линейно вязких) средах недостаточно. Есть, по крайней мере, три причины, побуждающие к построению обобщённого описания. Во-первых, такая теория способна дать детальную картину перемещения молекул и наночастиц через сложные системы неорганического, органического и биологического происхождения. Во-вторых, при использовании броуновских частиц в качестве зондов, как это делается в микро- и нанореологии [1–4], только обобщённая теория позволяет извлечь из экспериментальных данных достоверную информацию о масштабно-зависимых механических свойствах анализируемой жидкости в широкой полосе частот. В-третьих, теория не обходима для расчёта диссипации, порождаемой вынужденным вращением частиц в сложных средах.

Потребность в реалистическом описании поглощения энергии при вращении частиц обусловлена бурным развитием междисциплинарного направления, известного как магнитная гипертермия [5, 6]. Этот метод, предназначенный для уничтожения патологических (опухолевых) клеток, использует тепло, генерируемое при наложении переменного магнитного поля на живую ткань, куда внедрены частицы, содержащие ферромагнетик. Создаваемый таким образом локальный перегрев является дистанционно управляемыми «прицельным». Его можно применять как напрямую (злокачественные клетки сильнее угнетаются перегревом, чем здоровые), так и опосредованно, например, для интенсификации фармакокинетики препаратов, доставленных к очагу болезни на поверхности магнитных частиц или внутри магнитных капсул, микросфер и т.п. [7–9].

В рассматриваемой ситуации тепло генерируется двумя механизмами. Один из них — это релаксация магнитного момента внутри тела частицы. Природа другого — вязкое трение, которым сопровождается механическое движение частицы относительно окружающей среды. Малый (микро или нано) размер частиц, используемых в названных приложениях, означает, что их вынужденное движение всегда происходит на интенсивном стохастическом, то есть диффузионном, фоне.

Первоочередной целью гипертермии в любой из её модификаций является оптимизация [5, 10, 11], то есть получение максимального количества тепла при наименьшей возможной концентрации частиц и как можно более слабом переменном поле. Особенности магнитного (внутреннего) вклада в поглощаемую мощность детально изучены для частиц из целого ряда ферромагнетиков и ферритов [10–12]. Про «реологическое» (внешнее) трение известно гораздо меньше. Между тем, этот вклад равно важен для оптимизации [13] полного тепловыделения, тем более, с учётом очевидного разнообразия мягких (неньютоновских) матриц, куда возможно внедрение частиц.

Так называемые «активные» разновидности микро- или нанореологии [14, 15] и метод гипертермии имеют между собой много общего. В самом деле, в обеих ситуациях броуновские частицы, обладающие дипольным моментом, находятся под воздействием внешнего вынуждающего поля. Как правило, объектом воздействия является не одна частица, а их достаточно большой ансамбль, что позволяет использовать статистический подход. Полезный эффект обусловлен откликом системы на приложенное поле. Разница лишь в том, что в одном случае это тот клик — механический и/или магнитный (микрореология), а в другом — тепловой (гипертермия).

Броуновское движение как свободное, так и вынужденное, вне ньютоновской (вязкоупругой) жидкости существенно отличается от своего классического аналога. Это качественное утверждение вполне очевидно и вряд ли нуждается в доказательстве. Однако в части количественной теории броуновского движения в неклассических жидкостях прогресс идёт достаточно медленно. В значительной мере причиной является разнообразие сред, которые в целом называются вязкоупругими. Действительно, на первый взгляд, раствор неорганического поверхностно-активного вещества и цитозоль амёбы имеют мало общего. Поэтому развиваемые модели, как правило, объектно-ориентированы, и поиск общих закономерностей здесь не является приоритетом.

В настоящей работе — она в некоторой степени является также и обзором — мы придерживаемся иного подхода. Используются известные модели вязкоупругой среды, заимствованные из общепринятой феноменологии и содержащие минимальное количество материальных параметров. На их основе строится последовательная теория, естественным образом обобщающую картину броуновского движения в ньютоновской жидкости. Компенсацией за некоторую грубость описания являются известные преимущества феноменологии — её простота и робастность. Кроме этого, такая модель легко допускает обобщения на случай реологических схем, содержащих увеличенное количество параметров, то есть способных обеспечить более точное соответствие теории эксперименту. Конечно, ввиду своей простоты, теория не может претендовать на адекватное описание вязкоупругости любого возможного типа. Например, тех случаев, когда заметную роль играет фрактальная диффузия. Однако для систем с вязкоупругостью «максвелловского» типа построенная модель оказывается удобной и полезной.

Изложение ниже организовано следующим образом. В разделе 2 даны описание и классификация стандартных схем феноменологической реологии. Как показано, все они могут быть представлены в виде эффективной жидкости Джефриса. Раздел 3 посвящён выводу системы уравнений Ланжевена и соответствующего им кинетического уравнения



(уравнение Фоккера–Планка) для частицы, погружённой в среду с реологией Джеффриса. В разделе 4 изучено 1D поступательное броуновское движение в этой среде и продемонстрирована возможность успешного использования построенной теории для описания свободной диффузии частиц в «живых полимерах». В разделе 5 теория распространена на случай частицы с конечной массой. Именно это обобщение позволяет ясно указать причины появления нефизических результатов в том случае, если для описания вязкоупругости используется модель Максвелла. В разделе 6 трансляционная задача преобразована для случая вращательного броуновского движения вокруг фиксированной оси. Последнее означает, что рассматриваемые частицы уподоблены дискам (плоским ротаторам). Для этой системы найдены и проанализированы выражения для среднеквадратичной (равновесной) флуктуации угла. С их помощью в разделе 7 рассмотрены двумерные (2D) задачи активной (магнитной) вращательной микрореологии и гипертермии. В рамках теории линейного отклика получено выражение для динамической восприимчивости статистического ансамбля невзаимодействующих ротаторов с «вмороженными» дипольными моментами. В приложениях I и II показано, как этот же результат может быть получен другими методами кинетической теории. Цель этой демонстрации в следующем. Теория линейного отклика, позволяющая легко построить аналитическое выражение для 2D динамической восприимчивости, наталкивается на большие трудности при переходе к 3D. В последнем случае гораздо лучше подходит метод ортогонализированных моментов, представленный в приложении II. Именно с его помощью удаётся получить компактное аналитическое выражение для 3D динамической восприимчивости ансамбля частиц в жидкости Джеффриса. Сопоставление динамических восприимчивостей, полученных при решении 2D и 3D задач о вынужденной вращательной броуновской диффузии частиц выполнено в разделе 8. На примере этих низкочастотных магнитных спектров показано, что, несмотря на качественное сходство предсказаний, количественные расхождения между результатами 2D и 3D моделей очень существенны. Заключение подводит краткий итог работы в целом.

## **2. Классические модели реологически сложных сред**

Теория равновесных тепловых флуктуаций в динамических системах имеет давнюю историю, которую следует отсчитывать с классической работы Эйнштейна по теории броуновского движения [16]. Вскоре удалось выяснить, что шумы в радиотехнических устройствах имеют схожую тепловую природу. В современной литературе имеется значительное число монографий, посвящённых теории флуктуаций в динамических

системах [17, 18]. Основу этой теории составляют два взаимодополняющих друг друга подхода. Исторически первый, разработанный Эйнштейном [19] метод кинетического уравнения диффузионного типа. Второй, впервые применённый Ланжевеном [17] — метод стохастических дифференциальных уравнений. (Подробный исторический очерк см. в [18]).

Темой настоящей работы является описание броуновского движения в реологически сложных средах. Актуальность этой тематики достаточно очевидна, особенно в контексте современного бурного развития нано технологий. На наш взгляд наиболее простой и продуктивный подход к этой теме можно развить на основе моделирования среды-носителя с помощью реологических схем, составленных из двух базовых элементов — вязкого трения и упругой возвращающей силы [21, 19]. Основным объектом изучения являются сферические микрочастицы, движущиеся в среде с небольшой скоростью, так что для описания реакции среды применимо приближение Стокса [23]. Таким образом, сила сопротивления за счёт вязкости и упругости окружения микросферы радиуса  $a$  имеет вид:

$$\begin{aligned} f_{\eta} &= -\zeta \dot{x}, & \zeta &= 6\pi\eta a, \\ f_{\kappa} &= -\kappa x, & \kappa &= 6\pi G a. \end{aligned} \tag{1}$$

Здесь  $\eta$  — вязкость,  $G$  — модуль сдвига. Знак минус в этих формулах учитывает, что сила сопротивления всегда направлена против движения и препятствует ему. Для простоты будем рассматривать сначала простое одномерное поступательное движение. (Обобщение на более сложные ситуации не представляет затруднений и будет проделано в дальнейшем). Следует отметить, что согласно используемому в микрореологии допущению форм-фактор коэффициента упругости и коэффициента вязкого трения совпадают (см., например, [1]).

На нескольких примерах будет показано, как исходную реологическую схему, вообще говоря, не пригодную для введения случайных сил, моделирующих тепловые флуктуации, можно свести к стандартному виду, позволяющему это сделать. Такая задача сводится к формулированию уравнений движения частицы в сложной среде в виде системы дифференциальных уравнений первого порядка по времени.

При расчётах реологических схем используются следующие основные правила. Для любой линейной цепи из базовых элементов сила остаётся постоянной вдоль всей цепи. При параллельном соединении элементов складываются соответствующие силы реакции [21]. Согласно этим правилам получаем, что цепочку последовательно соединённых однотипных элементов (вязких или упругих) можно заменить одним эффективным

элементом. Поскольку в этом случае сила вдоль цепи постоянна, а полное перемещение (концов цепи) есть сумма перемещений каждого элемента, то имеем

$$\begin{aligned} (\kappa_{eff})_{seq}^{-1} &= (\kappa_1)^{-1} + (\kappa_2)^{-1} + \dots, \\ (\zeta_{eff})_{seq}^{-1} &= (\zeta_1)^{-1} + (\zeta_2)^{-1} + \dots, \end{aligned} \quad (2)$$

Если же однотипные элементы включены в схему параллельно, другими словами сопротивляются совместно, то складываются соответствующие силы, тогда как перемещения элементов параллельного фрагмента цепи равны. В результате несколько параллельно соединённых однотипных элементов заменяются одним эффективным:

$$\begin{aligned} (\kappa_{eff})_{par} &= \kappa_1 + \kappa_2 + \dots, \\ (\zeta_{eff})_{par} &= \zeta_1 + \zeta_2 + \dots \end{aligned} \quad (3)$$

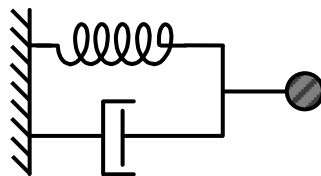


Рис. 1. Реологическая схема Кельвина

Простейшая реологическая схема, моделирующая упруго-вязкую среду, это модель Кельвина. Как видно из рисунка 1 в ней соединены параллельно упругий и вязкий элементы. (Такая схема, может быть, простой моделью геля, в котором частицы «помнят» своё исходное состояние и возвращаются к нему после того, как внешние силы перестают действовать на них). Уравнение движения частицы в такой среде имеет вид

$$m\ddot{x} = -\zeta\dot{x} - \kappa x. \quad (4)$$

Приведение этого уравнения к «стандартному» виду тривиально:

$$\dot{x} = v, \quad m\dot{v} = -\zeta v - \kappa x. \quad (5)$$

Способ учёта тепловых флуктуаций в такой системе обсудим в следующем разделе, а сейчас рассмотрим простейшую схему, используемую при описании вязкоупругой жидкости: модель Максвелла, получаемую последовательным соединением вязкого

и упругого элементов (см. рис. 2). Для вычисления силы сопротивления  $M$ -ячейки учтём, что сила сопротивления вдоль цепи постоянна, а полное перемещение складывается из перемещений элементов:

$$\begin{cases} f_1 = f_2 = f; & x = x_1 + x_2; \\ f_1 = -\zeta \dot{x}_1; & f_2 = -\kappa x_2. \end{cases} \quad (6)$$

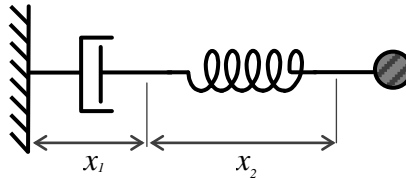


Рис. 2. Реологическая схема Максвелла.

Сила реакции вязкого элемента есть

$$f_1 = f = -\zeta (\dot{x} - \dot{x}_2). \quad (7)$$

Исключаем из этого выражения скорость перемещения упругого элемента, дифференцируя выражение для упругой силы, получаем в результате искомую формулу для силы сопротивления модели (ячейки) Максвелла:

$$\left(1 + \tau_M \frac{\partial}{\partial t}\right) f = -\zeta_M \dot{x}, \quad \tau_M \equiv \frac{\zeta_M}{\kappa_M}. \quad (8)$$

Легко видеть, что на быстрые перемещения частицы, при которых  $\tau_M (\partial f / \partial t) \gg f$ , такая среда реагирует упруго ( $f \approx -\kappa_M x$ ). В противоположном пределе — медленным перемещениям частицы препятствует сила вязкого трения ( $f \approx -\zeta_M \dot{x}$ ). Характерное время  $\tau_M$ , разделяющее эти предельные режимы, является важным материальным параметром и для реальных систем оно варьируется в диапазоне  $10^{-2} - 10^3$  с [21].

Уравнение движения для частицы в такой среде приведённое к стандартной форме имеет вид

$$\begin{cases} \dot{x} = v, \\ m\dot{v} = f, \\ \dot{f} = -\gamma_M f - \kappa_M v, \quad \gamma_M \equiv 1/\tau_M. \end{cases} \quad (9)$$

Очевидно, что параллельное соединение нескольких ячеек Кельвина сводится к одной эффективной  $K$ -модели с  $\kappa_{ef} = \kappa_1 + \kappa_2 + \dots$  и  $\zeta_{ef} = \zeta_1 + \zeta_2 + \dots$ . При последовательном соединении цепочек Максвелла получается одна эффективная  $M$ -модель с параметрами  $(\kappa_M)_{eff}^{-1} = (\kappa_1)^{-1} + (\kappa_2)^{-1} + \dots$  и  $(\zeta_M)_{eff}^{-1} = \zeta_1^{-1} + \zeta_2^{-1} + \dots$ . Найдём стандартную форму для схемы, составленной из соединённых последовательно двух ячеек Кельвина (см. рис. 3, левая часть).

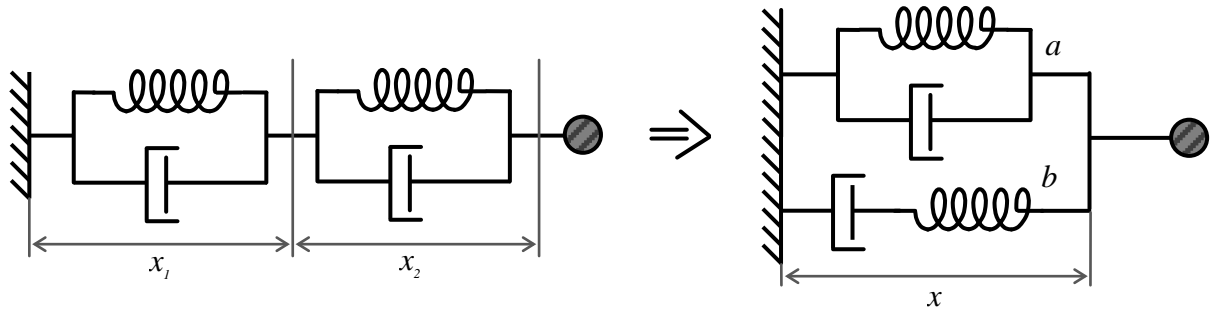


Рис. 3. Последовательное соединение ячеек Кельвина и эквивалентная стандартная схема

Согласно сформулированным выше общим правилам анализа реологических схем имеем для этой системы

$$\begin{cases} f_1 = f_2 = f, & x = x_1 + x_2, \\ f_\alpha = -\kappa_\alpha x_\alpha - \zeta_\alpha \dot{x}_\alpha \equiv -\kappa_\alpha \hat{R}_\alpha x_\alpha, & \alpha = 1, 2. \end{cases} \quad (10)$$

Здесь и далее для сокращения записи введено обозначение для оператора запаздывания

$$\hat{R}_\alpha \equiv 1 + \tau_\alpha \frac{\partial}{\partial t}, \quad \tau_\alpha \equiv \frac{\zeta_\alpha}{\kappa_\alpha}. \quad (11)$$

Исключая из выражения для силы первой  $K$ -ячейки смещение  $x_1$ , получаем

$$f = -\kappa_1 \hat{R}_1 (x - x_2). \quad (12)$$

Подействовав на это соотношение оператором  $-\kappa_2 \hat{R}_2$ , и учитывая, что для второй ячейки

$$f = -\kappa_2 \hat{R}_2 x_2, \quad (13)$$

получаем в результате уравнение для силы реакции, действующей в этой схеме:

$$(\kappa_1 \hat{R}_1 + \kappa_2 \hat{R}_2) f = -\kappa_1 \kappa_2 \hat{R}_1 \hat{R}_2 x. \quad (14)$$

С учётом определения операторов запаздывания (11) это уравнение имеет следующий явный вид

$$[\kappa_1 + \kappa_2 + (\zeta_1 + \zeta_2) \partial_t] f = -[\kappa_1 \kappa_2 + (\zeta_1 \kappa_2 + \zeta_2 \kappa_1) \partial_t + \zeta_1 \zeta_2 \partial_t^2] x. \quad (15)$$

Хорошо видно, что уравнение для силы реакции реологической системы не имеет стандартной формы, и поэтому, следует привести его к стандартному виду. Сначала заметим, что переход с левого края схемы на правый (см. рис. 3) можно осуществить тремя различными способами:

- через последовательно соединённые вязкие элементы,
- через последовательно соединённые упругие элементы,
- через две цепочки Максвелла.

Отсюда следует, что «стандартная» реологическая схема, соответствующая исходной, будет состоять из соединённых параллельно ячеек Кельвина (*a*) и Максвелла (*b*), что и отображено на рисунке 3, правая панель. В соответствии с этой эквивалентной схемой сила реакции есть

$$f = -\zeta_a \dot{x} - \kappa_a x + f_b. \quad (16)$$

Подставим это соотношение в уравнение (15), получим уравнение для новой силы реакции  $f_b$ :

$$(\kappa_\Sigma + \zeta_\Sigma \partial_t) f_b - \zeta_a (\kappa_\Sigma + \zeta_\Sigma \partial_t) \dot{x} - \kappa_a (\kappa_\Sigma + \zeta_\Sigma \partial_t) x = -[\kappa_1 \kappa_2 + (\zeta_1 \kappa_2 + \zeta_2 \kappa_1) \partial_t + \zeta_1 \zeta_2 \partial_t^2] x, \quad (17)$$

$$\kappa_\Sigma = \kappa_1 + \kappa_2, \quad \zeta_\Sigma = \zeta_1 + \zeta_2.$$

Сила  $f_b$  будет удовлетворять уравнению для максвелловской цепочки при выполнении условий

$$\zeta_a = \frac{\zeta_1 \zeta_2}{\zeta_1 + \zeta_2}, \quad \kappa_a = \frac{\kappa_1 \kappa_2}{\kappa_1 + \kappa_2}, \quad (18)$$

означающих обращение в нуль коэффициентов при  $\dot{x}$  и  $x$ . Заметим, что эти условия в точности соответствуют двум последовательно соединённым цепочкам — одна из вязких элементов исходной, другая — из её упругих элементов, что и предполагалось ранее.

После подстановки этих соотношений в коэффициент при  $\dot{x}$  в уравнении (17) и выполнения простых алгебраических преобразований приводим его к виду:

$$(\kappa_{\Sigma} + \zeta_{\Sigma} \partial_t) f_b = -\frac{(\zeta_1 \kappa_2 - \zeta_2 \kappa_1)^2}{\zeta_{\Sigma} \kappa_{\Sigma}} \dot{x}. \quad (19)$$

Стандартная форма уравнения для силы реакции ячейки Максвелла получается простой подстановкой:

$$f_b = A\psi; \quad (1 + \tau_{\Sigma} \partial_t) \psi = -\zeta_{\Sigma} \dot{x}, \quad A = \left( \frac{\zeta_1 \kappa_2 - \zeta_2 \kappa_1}{\zeta_{\Sigma} \kappa_{\Sigma}} \right)^2. \quad (20)$$

Таким образом, последовательное соединение двух ячеек Кельвина сводится к эквивалентной стандартной реологической схеме, состоящей из перенормированной ячейки Кельвина и параллельно соединённой с ней максвелловской ячейкой. Важно подчеркнуть, что вклад этой максвелловской компоненты силы реакции зависит от материальных параметров исходной модели (см. (20)). Только при выполнении дополнительного условия  $A = 0$  ( $\zeta_1 \kappa_2 = \zeta_2 \kappa_1$ ) ячейка Максвелла исключается из стандартной эквивалентной схемы.

В работах [20] для моделирования микрореологии цитозоля использовалась простая схема, состоящая из соединённых последовательно вязкого элемента и ячейки Кельвина. Эта модель в литературе по реофизике [19] называется жидкостью Джеффриса. Построим соответствующую стандартную схему [25, 26]. Из топологии исходной модели, очевидно, что при её стандартизации будут две работающие параллельно ветви, — эффективный вязкий элемент ( $a$ ) и цепочка Максвелла ( $b$ ). Начнём с исходной модели, которая описывается следующими соотношениями (рис. 4):

$$\begin{cases} x = x_1 + x_2, & f = f_1 = f_2, \\ f_1 = -\zeta_1 \dot{x}_1, & f_2 = -\kappa_2 \hat{R}_2 x_2. \end{cases} \quad (21)$$

Исключая переменные  $x_1$  и  $x_2$  способом, подробно описанным выше, получаем уравнение для силы реакции

$$\left( 1 + \frac{\zeta_1 + \zeta_2}{\kappa_2} \partial_t \right) f = -\zeta_1 \left( 1 + \frac{\zeta_2}{\kappa_2} \partial_t \right) \dot{x}. \quad (22)$$

Для эквивалентной стандартной схемы (рис. 4, правая панель) сила реакции задаётся следующими уравнениями

$$\begin{cases} f = -\zeta_a \dot{x} + f_b, \\ (1 + \tau_b \partial_t) f_b = -\zeta_b \dot{x}. \end{cases} \quad (23)$$

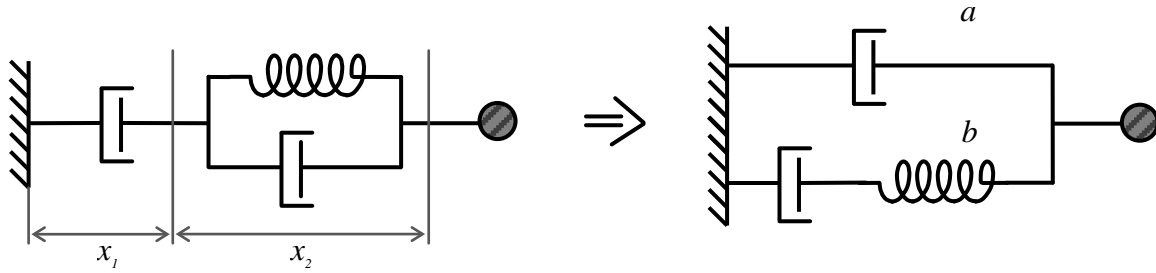


Рис. 4. Реологическая схема Джефриса (левая панель) и её стандартная вид (правая панель).

Подставим первое из этих соотношений в уравнение для силы реакции исходной модели и получим уравнение для силы  $f_b$ , которое принимает максвелловский вид, если обратить в ноль коэффициент при  $\ddot{x}$ . Из этого условия находим выражение для эффективный коэффициент вязкости двух соединённых последовательно вязких элементов (рис. 4):

$$\zeta_a = \frac{\zeta_1 \zeta_2}{\zeta_1 + \zeta_2}. \quad (24)$$

Из сравнения полученного таким образом уравнения для  $f_b$  с канонической формой уравнения для силы реакции ячейки Максвелла (22) находим остальные параметры стандартной модели

$$\zeta_b = \frac{\zeta_1^2}{\zeta_1 + \zeta_2}, \quad \kappa_b = \kappa_2 \left( \frac{\zeta_1}{\zeta_1 + \zeta_2} \right)^2. \quad (25)$$

Пожалуй, самая нетривиальная схема — это последовательно соединённые  $M$  - и  $K$  -ячейки. Из топологии этой схемы сразу можно утверждать, что эквивалентная ей стандартная модель будет состоять из работающих параллельно двух  $M$  -цепочек, как показано на рисунке 5.

С учётом изложенных ранее правил анализа реологических схем, исходная модель описывается системой

$$\begin{cases} x = x_1 + x_2, & f_1 = f_2 = f, \\ \hat{R}_1 f_1 = -\zeta_1 \dot{x}_1, & f_2 = -\kappa_2 \hat{R}_2 x_2. \end{cases} \quad (26)$$



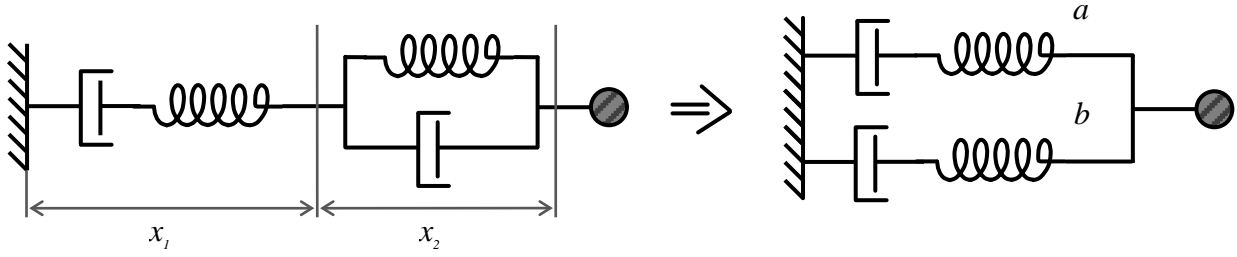


Рис. 5. Последовательное соединение цепочек Максвелла и Кельвина (левая панель), и соответствующая ему эквивалентная стандартная схема.

Исключим из неё, подобно тому, как это делалось выше, «ненаблюдаемые» величины  $x_1$  и  $x_2$ . Тогда уравнение для силы реакции исходной модели принимает вид

$$\left[ 1 + \left( \tau_1 + \tau_2 + \frac{\zeta_1}{\kappa_2} \right) \partial_t + \tau_1 \tau_2 \partial_t^2 \right] f = -\zeta_1 (1 + \tau_2 \partial_t) \dot{x}. \quad (27)$$

Для нахождения параметров стандартной модели, запишем соотношения, определяющие силу реакции стандартной схемы (рис. 5):

$$f = f_a + f_b, \quad \hat{R}_a f_a = -\zeta_a \dot{x}, \quad \hat{R}_b f_b = -\zeta_b \dot{x}. \quad (28)$$

Из этой системы находим уравнение для силы реакции стандартной модели

$$\left[ 1 + (\tau_a + \tau_b) \partial_t + \tau_a \tau_b \partial_t^2 \right] f = - \left[ \zeta_a + \zeta_b + \zeta_a \zeta_b \left( \frac{1}{\kappa_a} + \frac{1}{\kappa_b} \right) \partial_t \right] \dot{x}. \quad (29)$$

Сравнение полученных уравнений для исходной и стандартной схем приводит к системе уравнений, определяющих связь между их материальными параметрами:

$$\begin{aligned} \tau_a + \tau_b &= \tau_1 + \tau_2 + \frac{\zeta_1}{\kappa_2}, & \tau_a \tau_b &= \tau_1 \tau_2, \\ \zeta_a + \zeta_b &= \zeta_1, & \zeta_a \zeta_b \left( \frac{1}{\kappa_a} + \frac{1}{\kappa_b} \right) &= \frac{\zeta_1 \zeta_2}{\kappa_2}. \end{aligned} \quad (30)$$

Из этой системы находим, что

$$\zeta_a + \zeta_b = \zeta_1, \quad \kappa_a + \kappa_b = \kappa_1, \quad (31)$$

а уравнение для времени запаздывания имеет вид

$$\tau^2 - \left( \tau_1 + \tau_2 + \frac{\zeta_1}{\kappa_2} \right) \tau + \tau_1 \tau_2 = 0. \quad (32)$$

Отсюда находим явное выражение для времён стандартной схемы

$$\tau_{a,b} = \frac{1}{2} \left( \tau_1 + \tau_2 + \frac{\zeta_1}{\kappa_2} \pm \sqrt{\left( \tau_1 + \tau_2 + \frac{\zeta_1}{\kappa_2} \right)^2 - 4\tau_1\tau_2} \right), \quad (33)$$

и после простых вычислений с учётом соотношений (31) находим формулы для «стандартных» коэффициентов трения и упругости:

$$\begin{cases} \zeta_a = \frac{\zeta_1}{2} \left( 1 + \frac{\tau_1 - \tau_2 + \zeta_1 / \kappa_2}{\sqrt{(\tau_1 + \tau_2 + \zeta_1 / \kappa_2)^2 - 4\tau_1\tau_2}} \right), & \zeta_b = \zeta_1 - \zeta_a, \\ \kappa_a = \frac{\kappa_1}{2} \left( 1 + \frac{\tau_1 - \tau_2 - \zeta_1 / \kappa_2}{\sqrt{(\tau_1 + \tau_2 + \zeta_1 / \kappa_2)^2 - 4\tau_1\tau_2}} \right), & \kappa_b = \kappa_1 - \kappa_a. \end{cases} \quad (34)$$

Интересно отметить, что в рассмотренной схеме не выполняется ни одно из двух, казалось бы, очевидных из топологии соотношений между параметрами исходной и стандартной модели ( $\zeta_a^{-1} = \zeta_1^{-1} + \zeta_2^{-1}$  и  $\kappa_b^{-1} = \kappa_1^{-1} + \kappa_2^{-1}$ ).

Подведём итог. Приведённые примеры позволяют сделать важное утверждение. Любая, сколь угодно сложной реологической схеме может быть придана стандартная форма, самый общий вид которой описывается системой уравнений

$$\begin{cases} f = -\zeta \dot{x} - \kappa x + \sum_{n=1}^N a_n f_n, \\ (1 + \tau_n \partial_t) f_n = -\zeta_n \dot{x}, \\ \tau_n = \zeta_n / \kappa_n, \quad 0 \leq a_n \leq 1, \end{cases} \quad (35)$$

иллюстрируемая рисунком 6. Легко видеть, что эта схема представляет собой параллельное соединение ячейки Кельвина и набора цепочек Максвелла.

Из проведённого анализа следует, что самая простая корректная модель вязкоупругой жидкости — это модель Джеффриса, т.е. простой случай общей модели (35):  $\kappa = 0$ ,  $a_1 = 1$ . Система уравнений для броуновской частицы в такой среде имеет следующий вид:

$$\begin{cases} \dot{x} = v, \\ m\ddot{v} = -\zeta v + Q - \frac{\partial U}{\partial x}, \\ (1 + \tau_M \partial_t) Q = -\zeta_M Q. \end{cases} \quad (36)$$

Здесь наряду с силой реакции среды введённая внешняя сила  $-\partial U / \partial x$ , действующая на частицу.

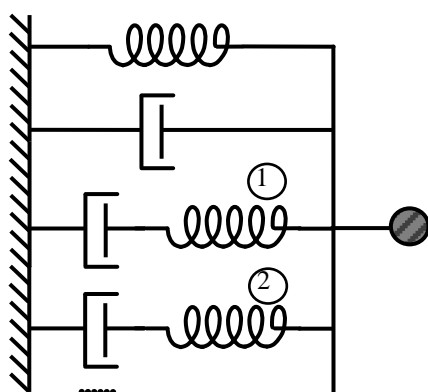


Рис. 6. Общий вид стандартной реологической схемы.

### 3. Учёт тепловых флуктуаций

В предыдущем разделе был проведён анализ реакции вязкоупругой среды-носителя на движение частицы. В настоящем разделе будет показано, как учесть тепловые флуктуации. Существует несколько способов введения теплового «белого» шума в уравнения движения (см., например, [17, 18, 18, 21]). На наш взгляд, наиболее простой и хорошо аргументированный (с физической точки зрения) метод был разработан Климонтовичем [17]. За основу нашего рассмотрения избран именно этот метод. С учётом стандартного представления реакции среды-носителя уравнение движения частицы можно представить в виде системы стохастических дифференциальных уравнений

$$\dot{x}_i = A_i(x) + y_i(t), \quad \langle y_i(t) y_j(t') \rangle = 2D_{ij} \delta(t - t'), \quad (37)$$

где  $x_i$  — компоненты вектора фазовых переменных системы,  $A$  — вектор дрейфа,  $D_{ij}$  — матрица коэффициентов диффузии (интенсивность шума).

От системы уравнений Ланжевена (37) для случайных функций времени  $x_i(t)$  можно перейти к уравнению для функции распределения фазовых переменных системы. С этой целью введём в рассмотрение фазовую плотность

$$N(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \delta(\mathbf{x}_\alpha - \mathbf{x}_\alpha(t)); \quad (38)$$

здесь  $N$  — число частиц в рассматриваемой системе и эта величина остаётся постоянной:

$$\int d\mathbf{x} N(\mathbf{x}, t) = 1; \quad (39)$$

интегрирование проводится по всему фазовому пространству системы. Поскольку в процессе движения число частиц сохраняется, фазовая плотность удовлетворяет уравнению непрерывности

$$\partial_t N + \frac{\partial}{\partial x_i} (\dot{x}_i N) = 0. \quad (40)$$

Одночастичная функция распределения  $W(\mathbf{x}, t)$  представляет собой вероятность обнаружить частицу в данный момент времени в данной точке фазового пространства; эта функция нормирована условием

$$\int W(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x} = 1. \quad (41)$$

Связь между функцией распределения и фазовой плотностью вытекает из того факта, что любая наблюдаемая физическая величина есть результат усреднения по ансамблю. Таким образом, имеем

$$\langle \psi \rangle = \int d\mathbf{x} \psi(\mathbf{x}) W(\mathbf{x}, t). \quad (42)$$

С другой стороны, усреднение можно выполнить в явной форме:

$$\langle \tilde{\psi} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \int_t^{t+\tau} \frac{dt'}{\tau} \psi(x_\alpha(t')), \quad (43)$$

то есть провести его по траекториям всех частиц системы, сглаживая их по интервалу времени  $\tau$ . Значение  $\tau$  зависит от способа регистрации наблюдаемой величины

и предполагается большим по сравнению с временем корреляции случайных сил. Для подавляющего большинства физических систем оба способа усреднения приводят к одному результату (эргодичность):  $\langle \psi \rangle = \langle \tilde{\psi} \rangle$ .

Преобразуем формулу (43), используя определения  $\delta$ -функции:

$$\begin{aligned} \langle \psi \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \int_t^{t+\tau} \frac{dt'}{\tau} \int dx \psi(x) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_\alpha(t)) = \\ &= \int dx \psi(x) \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \int_t^{t+\tau} \frac{dt'}{\tau} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_\alpha(t)) = \int dx \psi(x) \langle N \rangle. \end{aligned} \quad (44)$$

Из сравнения формул (42) и (44) получаем связь

$$W(\mathbf{x}, t) = \langle N(\mathbf{x}, t) \rangle. \quad (45)$$

Таким образом, фазовую плотность можно представить в виде

$$N(\mathbf{x}, t) = W(\mathbf{x}, t) + \delta N, \quad \delta N = N - \langle N \rangle. \quad (46)$$

Подставляя разложение (46) в уравнение непрерывности (40), имеем

$$\frac{\partial}{\partial t} W(\mathbf{x}, t) + \frac{\partial}{\partial x_i} (A_i W(\mathbf{x}, t)) + \frac{\partial}{\partial x_i} \langle y_i(t) \delta N(t) \rangle = 0, \quad (47)$$

где  $\langle y_i \rangle = 0$  и  $\langle \delta N \rangle = 0$ .

Для вычисления корреляционной функции случайных сил и флуктуаций фазовой плотности из уравнения непрерывности вычтем уравнение (47); это даёт

$$\partial_t \delta N + \frac{\partial}{\partial x_i} (A_i \delta N) + \frac{\partial}{\partial x_i} [y_i W + (y_i \delta N - \langle y_i \delta N \rangle)] = 0. \quad (48)$$

В искомой корреляционной функции достаточно удерживать только быстропеременную (сингулярную часть) решения этого уравнения. Ограничиваясь линейным по флуктуациям приближением, имеем

$$\delta N(x, t) \cong -\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial x_j} \int_{t-\tau}^t dt' (y_j(t') W(x, t')); \quad (49)$$

как указано выше, время  $\tau$  велико по сравнению с временем корреляции флуктуаций. Подстановка решения (49) в (47) приводит к замкнутому кинетическому уравнению (уравнение Фоккера–Планка):

$$\frac{\partial}{\partial t} W(x, t) + \frac{\partial}{\partial x} (A_i W) = \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} (D_{ij} W). \quad (50)$$

Применение этой теоретической схемы проиллюстрируем на центральной задаче работы: описании броуновского движения в жидкости Джеффриса [25]. В простейшем варианте одномерного поступательного движения соответствующая система уравнений Ланжевена (36) принимает вид

$$\begin{cases} \dot{x} = v, \\ m\dot{v} = -\zeta_N v + Q - \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right) + y_N(t), \\ (1 + \tau_M \partial_t) Q = -\zeta_M v + y_M(t); \\ \langle y_\alpha(t) y_\beta(t + \tau) \rangle = 2\delta_{\alpha\beta} D_\alpha \delta(t), \end{cases} \quad (51)$$

где греческие индексы принимают одно из двух значений:  $N$  — для ньютоновской и  $M$  — для максвелловской реакции системы.

Флуктуационно-диссипативная теорема [28] задаёт связь между диссипативными параметрами среды и интенсивностью теплового шума:

$$D_\alpha = T\zeta_\alpha, \quad (\alpha = M, N). \quad (52)$$

Покажем, что для рассматриваемой системы этот важнейший результат следует из кинетического уравнения Фоккера–Планка. Введём фазовую плотность

$$N(x, v, Q, t) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \delta(x - x_\alpha(t)) \delta(v - v_\alpha(t)) \delta(Q - Q_\alpha(t)). \quad (53)$$

Поскольку межчастичным взаимодействием мы пренебрегаем, уравнения движения для всех частиц выглядят одинаково и индекс, нумерующий частицы в (51), можно опустить.

Уравнение для функции распределения  $W = W(x, v, Q, t)$  принимает вид

$$\begin{aligned} \partial_t W + \left[ \mathbf{v} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{1}{m} \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right) \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \right] W + \left( \frac{Q}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} - \mathbf{v} \kappa_M \frac{\partial}{\partial Q} \right) W \\ = \frac{\zeta_N}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} (\mathbf{v} W) + \gamma_M \frac{\partial}{\partial Q} (Q W) - \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \langle y_N \delta N \rangle - \gamma_M \frac{\partial}{\partial Q} \langle y_M \delta N \rangle, \end{aligned} \quad (54)$$

$$\gamma_M = 1 / \tau_M = \kappa_M / \zeta_M.$$

Для сингулярной части флуктуаций фазовой плотности получаем формулу

$$\delta N = - \lim_{\tau \rightarrow 0} \int_{t-\tau}^t \left[ \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} y_N(t') + \gamma_M \frac{\partial}{\partial Q} y_M(t') \right] W dt', \quad (55)$$

с помощью которой находим нужные корреляционные функции и получаем искомое кинетическое уравнение

$$\begin{aligned} \partial_t W + \left[ \mathbf{v} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{1}{m} \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right) \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \right] W + \left( \frac{Q}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} - \mathbf{v} \kappa_M \frac{\partial}{\partial Q} \right) W \\ = \gamma_m \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \left( \mathbf{v} + \frac{D_N}{\zeta_N m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \right) W + \gamma_M \frac{\partial}{\partial Q} \left( Q + \gamma_M D_M \frac{\partial}{\partial Q} \right) W, \end{aligned} \quad (56)$$

$$\gamma_m = 1 / \tau_m = \zeta_N / m.$$

В этом уравнении интенсивности шума  $D_N$  и  $D_M$  пока не известны. Для их определения воспользуемся условием, что в термодинамическом равновесии функция распределения имеет форму Максвелла–Больцмана. Заметим, что кроме обычных составляющих энергии частицы — кинетической и потенциальной необходимо учесть также псевдопотенциал, обусловленный наличием квазиупругой среды вокруг частицы. Из вида уравнения (56) следует, что этот псевдопотенциал квадратичен по запаздывающей силе  $Q$ :

$$W_0(x, \mathbf{v}, Q) \sim \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left[ \frac{m\mathbf{v}^2}{2} + U(x) + \frac{\sigma Q^2}{2} \right] \right\}. \quad (57)$$

Подставим это распределение в уравнение Фоккера–Планка(56). Первое дрейфовое слагаемое в левой части исчезает тождественно, а условие обращения в нуль второго дрейфового слагаемого позволяет найти параметр псевдопотенциала:

$$\sigma = 1/\kappa_M. \quad (58)$$

Для обращения в нуль правой части уравнения (56) достаточно, чтобы выполнялись так называемые условия потенциальности по фазовым переменным  $\mathbf{V}$  и  $Q$ :

$$\left( \mathbf{v} + \frac{D_N}{\zeta_N} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \right) W_0 = 0, \quad \left( Q + \frac{\kappa_M D_M}{\zeta_M} \frac{\partial}{\partial Q} \right) W_0 = 0; \quad (59)$$

из этих уравнений и следует флуктуационно-диссипационная теорема (51).

Вернёмся к равновесному распределению (57), которое можно назвать обобщённым распределением Максвелла-Больцмана

$$W_0(x, \mathbf{v}, Q) \sim \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left[ \frac{m\mathbf{v}^2}{2} + U(x) + \frac{Q^2}{2\kappa_M} \right] \right\}. \quad (60)$$

Отметим, присутствие в полученном равновесном решении наряду с энергией броуновской частицы также и псевдопотенциала, квадратичного по запаздывающей силе трения. Дело здесь в том, что среда, в которой находится броуновская частица, является неньтоновской. Каждое смещение частицы ( $\delta x$ ) за время  $\delta t \ll \tau_M$  вызывает, согласно уравнению (51), неравновесную возвращающую силу

$$Q = -\kappa_M \delta x, \quad (61)$$

которой соответствует гармонический потенциал  $\frac{1}{2} \kappa_M (\delta x)^2$ , переписав который, через силу реакции среды  $Q$ , получаем дополнительное слагаемое (псевдопотенциал) в максвелл-



большинстве распределении (60). Другими словами, движение броуновской частицы в вязкоупругой среде, примером которой является жидкость Джеффриса, приводит к накоплению дополнительной упругой энергии.

#### 4. Поступательное броуновское движение в жидкости Джеффриса

Фундаментальной характеристикой поступательного броуновского движения является среднеквадратичное смещение (СКС)[17, 18, 18, 21, 29]. Эта величина удобна для экспериментальных исследований и для её измерения разработаны различные методы [1]. В этом разделе будет показано, как вычислить СКС в модели Джеффриса. Приводимый ниже метод расчёта несколько отличается от того, что был использован в нашей предыдущей работе [25]. Рассмотрим сначала так называемое безынерционное приближение ( $m \rightarrow 0$ ), которое справедливо на временах  $t \gg \tau_m = m / \zeta_N$ . Для сферической частицы радиуса  $a$  имеем оценку

$$\tau_m = \frac{m}{\zeta_N} = \frac{4\pi}{3} \frac{\rho a^3}{6\pi\eta_N a} \approx 10^{-6} \left[ \frac{a^2 (\mu\text{m})}{\eta (\text{sP})} \right] (s). \quad (62)$$

Как видно, для типичного размера частицы  $a \sim 1$  мкм и ньютоновской вязкости среды  $\eta \sim 100$ , величина  $\tau_m$  составляет порядка  $10^{-8}$  с, то есть инерционные эффекты становятся заметными лишь при частотах наблюдения  $f \gtrsim 1$  ГГц.

В безынерционном приближении число фазовых переменных сокращается, и система уравнений Ланжевена (51) принимает вид<sup>1</sup>

$$\begin{cases} \dot{x} = \frac{1}{\zeta_N} [Q + y_N(t)], \\ \dot{Q} = -\tilde{\gamma}Q + \kappa_M \left[ \frac{y_M(t)}{\zeta_M} - \frac{y_N(t)}{\zeta_N} \right], \end{cases} \quad (63)$$

$$\tilde{\gamma} \equiv \gamma_M + \gamma_N, \quad \gamma_N = \kappa_M / \zeta_N.$$

<sup>1</sup>Мы рассматриваем свободное броуновское движение, поэтому  $U = 0$ .

Смещения в изотропной среде-носителе происходят с равной вероятностью во всех направлениях, поэтому  $\langle x \rangle_t = 0$ . Уравнение для СКС  $\langle x^2 \rangle$  получается из первого уравнения системы (63) и имеет вид

$$\partial_t \langle x^2 \rangle = -\frac{2}{\zeta_N} [\langle xQ \rangle + \langle xy_N \rangle]. \quad (64)$$

При этом, согласно той же системе уравнений, одновременная корреляционная функция удовлетворяет соотношению

$$(\partial_t + \tilde{\gamma}) \langle xQ \rangle = \kappa_M \left\langle x \left( \frac{y_M}{\zeta_M} - \frac{y_N}{\zeta_N} \right) \right\rangle. \quad (65)$$

Быстропеременная сингулярная часть смещения находится из первого уравнения системы (63):

$$\delta x = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\zeta_N} \int_{t-\tau}^t dt' y_N(t') \equiv \hat{I}(y' / \zeta_N), \quad (66)$$

где введён оператор интегрирования  $(\hat{I})$  по исчезающе малому периоду прошлого соответствующей величины. Подстановка этого выражения в корреляционные функции полученных выше моментных уравнений приводит эти уравнения к виду

$$\partial_t \langle x^2 \rangle = \frac{2}{\zeta_N} \langle xQ \rangle + 2 \frac{T}{\zeta_N}, \quad (\partial_t + \tilde{\gamma}) \langle xQ \rangle = -\frac{\kappa_M T}{\zeta_N}. \quad (67)$$

Из определения смещения частицы следует, что  $x_{t=0} = 0$  и начальные условия системы уравнений для моментов будут однородными

$$\langle x^2 \rangle_{t=0} = 0, \quad \langle xQ \rangle_{t=0} = 0. \quad (68)$$

Решение полученной задачи находится стандартным способом. Результат запишем сразу для трёхмерного движения, реализуемого в эксперименте. Поскольку при движении в изотропной среде среднеквадратичные отклонения всех трёх компонент вектора смещения броуновской частицы  $\Delta \mathbf{r}$  одинаковы, то в результате имеем [25, 26]:

$$\langle (\Delta r)^2 \rangle = \frac{6T}{\zeta_N (1+q)} \left\{ t + \frac{q\tau_M}{1+q} \left[ 1 - e^{-\frac{(1+q)t}{\tau_M}} \right] \right\}, \quad q \equiv \zeta_M / \zeta_N = \eta_M / \eta_N. \quad (69)$$

Полученное выражение имеет ясный физический смысл. В самом деле, в изучаемой модели трение создают два вязких механизма. Один из них имеет нулевое время отклика, тогда как для другого (максвелловского) оно составляет  $\tau_M$ . На временах, меньших  $\tau_M$  максвелловский механизм работает как упругая возвращающая сила, что обеспечивает динамическую локализацию частицы. Если временное разрешение эксперимента достаточно велико, то можно выделить оба типа вязкой релаксации и область их кроссовера (динамическая локализация). Если доминирует один из вязких механизмов, то модель (69) описывает либо диффузию с большой максвелловской вязкостью  $\eta_M (q \rightarrow \infty)$ , либо диффузию в обычной ньютоновской жидкости ( $q \rightarrow 0$ ).

Рассмотрим предложенную модель для случая  $q \gg 1$ , которой, как будет видно ниже, реализуется в мицеллярных системах и полимерных коллоидах. На малых временах  $\tilde{\gamma}t \ll 1$  формула (69) сводится к соотношению

$$\langle (\Delta r)^2 \rangle \approx \frac{6T}{\zeta_N} t \left( 1 - \frac{t}{2\tau_N} \right), \quad \tau_N = \frac{\tau_M}{q} = \frac{\zeta_N}{\kappa_M}. \quad (70)$$

Таким образом, на интервалах длительностью, меньшей  $\tau_N$ , должен наблюдаться режим «быстрой» диффузии.

В промежуточном временном интервале  $\tau_N \ll t \ll \tau_M$  реализуется «динамическая локализация» частицы

$$\langle (\Delta r)^2 \rangle \approx \frac{6T}{\kappa_M}. \quad (71)$$

В этом случае на временах  $t \ll \tau_M$  максвелловская цепь работает как упругий элемент. На больших временах ( $t > \tau_M$ ) включается максвелловская вязкость и происходит переход к «медленной» диффузии, отвечающий совместному действию обоих вязких элементов схемы Джеффриса. На временах  $\tilde{\gamma}t \gg 1$  формула (69) даёт

$$\langle (\Delta r)^2 \rangle \cong \frac{6T}{\zeta_N(1+q)} \left\{ t + \frac{q}{1+q} \tau_M \right\}, \quad t > \frac{\tau_M}{1+q}. \quad (72)$$

Сравнение формул (72) и (70) показывает, что диффузия, наблюдаемая на больших временах, протекает в  $1+q$  раз медленнее, чем на коротких. Как видно, переход от «быстрой» диффузии к «медленной» (кроссовер) соответствует интервалу времени  $\tau_N < t < q\tau_N$ , в течение которого частицы находятся в состоянии динамической локализации, когда СКС практически не изменяется. Важно, что при  $q \gg 1$  (жидкости с выраженной вязкоупругостью) длительность такого процесса многократно превышает  $\tau_N$ .

Все указанные особенности временной зависимости среднеквадратичного смещения частиц наблюдались в работе [22], где выполнено микрореологическое зондирование водных растворов ПАВ: смеси бромистый цетилтриметил аммония – бромид калия (БЦТА-КВr). При подходящих концентрациях ингредиентов в этих системах образуются червеобразные мицеллы (длина  $\sim 1$  мкм, диаметр  $\sim 5$  нм), обладающие большой гибкостью (персистентная длина  $\sim 20$  нм); при этом часть молекул ПАВ не связывается в мицеллы и находится в свободном состоянии. Между обеими компонентами растворенного вещества устанавливается термодинамическое равновесие, так что контурная длина каждой мицеллы является переменной величиной. По этой причине такие фазы называют «живыми полимерами» (living polymers).

На рисунке 7a точками обозначены взятые из работы [22] данные измерений среднего квадрата смещения сферических частиц-зондов радиуса  $a = 0.48$  мкм в растворе состава  $[\text{БЦТА}] = 1$  г/см<sup>3</sup> и  $[\text{КВr}] = 2$  М при 36 С. Из эксперимента следует линейный рост среднеквадратичного смещения на малых временах («быстрая» диффузия), выход на плато и возобновление линейного роста, но уже в режиме «медленной» диффузии.

Изученный мицеллярный раствор достаточно однороден на масштабе размера частицы-зонда, так что для описания диффузии допустимо использовать предложенную

выше континуальную модель. На рисунке 7а сплошной линией изображена зависимость (69), в которую подставлены следующие числовые значения параметров. Максвелловское время  $\tau_M = 1.05$  с приведено в работе [22] и взято отсюда. Безразмерный коэффициент  $q$  нашей модели определяет момент выхода кривой (69) на плато из области малых времен. Эксперимент (см. рис. 2) фиксирует этот перегиб достаточно точно. Выполненное сопоставления с моделью дало значение  $q = 1.1 \times 10^4$ , тем самым подтвердив справедливость использованного приближения  $q \gg 1$ . Заметим, что согласно определению (69) величина  $q$  имеет смысл отношения вязкостей  $\eta_M / \eta_N$ . Таким образом, в рассматриваемом коллоиде ньютоновская вязкость меньше максвелловской на четыре порядка и составляет  $\eta_N = 0.8$  Пз. Последний из искомых параметров формулы (69) может быть записан в виде  $\zeta_N = 6\pi a \eta_N$ . Подставляя сюда найденный коэффициент  $q$  и указанные в [22] значения  $\eta_M = 8.8 \times 10^3$  Пз и  $a = 4.8 \times 10^{-5}$  см, находим  $\zeta_N = 7.2 \times 10^{-4}$  г/с.

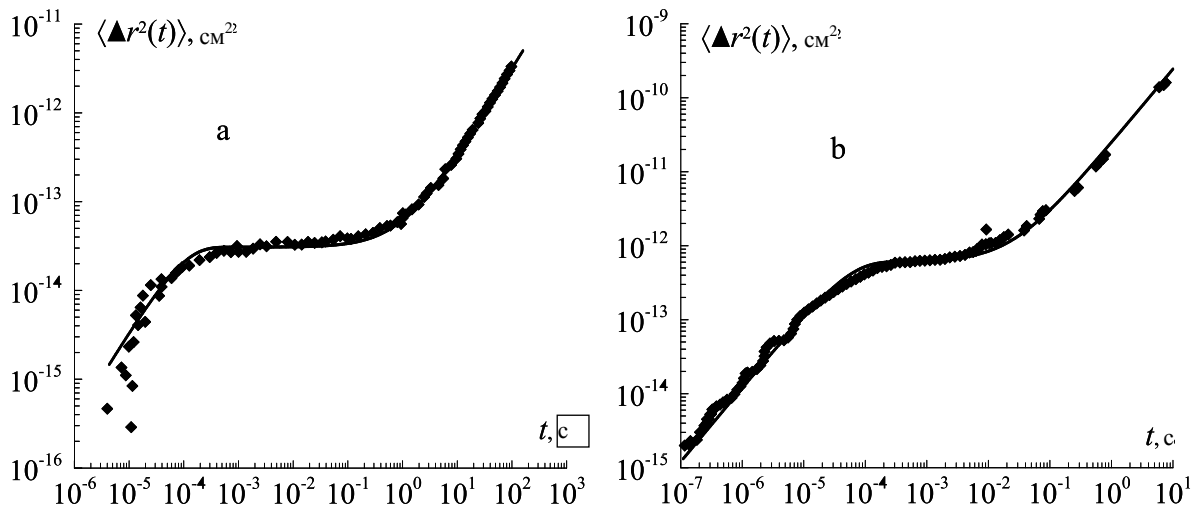


Рис. 7. Применение формулы к экспериментам по диффузии: (а) частиц диаметром 1 мкм в мицеллярном растворе ЦТАБ–КВr [30] с параметрами  $\tau_M = 1.05$  с и  $q = \tau_M / \tau_N = 1.1 \times 10^4$ ; (б) частиц диаметром 0.7 мкм в растворе гигантских мицелл [31] с параметрами  $\tau_M = 80$  мс и  $q = 690$ .

Как видно, полученная формула позволяет хорошо описать результаты измерений в широком (более шести декад) временном интервале, охватывающем оба режима диффузии и переход между ними. Теория и эксперимент расходятся только на очень малых временах

( $t < 10^{-5}$  с), при которых используемая в [22] методика даёт значительную погрешность, о чем говорит разброс экспериментальных точек в этой области.

## 5. Броуновское движение в жидкости Джеффриса с учётом инерции частиц

Эта задача подробно изучена в работе [26]. Остановимся на наиболее важных её моментах. Как оказалось, расчёт СКС удобно проводить с использованием автокорреляционной функции скорости. Для изучаемого стационарного процесса эта функция является симметричной функцией разности аргументов, поэтому искомое выражение можно представить в виде

$$\langle x^2 \rangle = 2 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle \mathbf{v} \mathbf{v}_{t-t''} \rangle. \quad (73)$$

Здесь и ниже для краткости обозначено  $\langle \mathbf{v} \mathbf{v}_t \rangle \equiv \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(t) \rangle$ , а отсчёт смещения ведётся от начального положения ( $x_0 = 0$ ). Для рассматриваемого случая свободной частицы ( $U = 0$ ), из системы уравнений Ланжевена (51) получаем следующие уравнения для корреляционных функций

$$\begin{aligned} (\partial_t + \gamma_m) \langle \mathbf{v} \mathbf{v}_t \rangle &= \frac{1}{m} \langle \mathbf{v} \mathcal{Q}_t \rangle + \frac{1}{m} \langle \mathbf{v} y_N(t) \rangle, \\ (\partial_t + \gamma_M) \langle \mathbf{v} \mathcal{Q}_t \rangle &= -\kappa_M \langle \mathbf{v} \mathbf{v}_t \rangle + \gamma_M \langle \mathbf{v} y_M(t) \rangle, \quad t > 0; \end{aligned} \quad (74)$$

здесь  $\gamma_m = 1/\tau_m = \zeta_N/m$  и  $\gamma_M = 1/\tau_M = \kappa_M/\zeta_M$ . Стоящие в правых частях этих уравнений кросс-корреляторы скорости со случайными силами тождественно равны нулю в силу принципа причинности. Согласно ему, состояние системы, например  $\mathbf{v}(0)$ , в данный момент времени не зависит от воздействий на неё в будущем, то есть  $y(t), t > 0$ . Начальными условиями к этой системе будут одновременные средние, определяемые равновесным распределением (57):

$$\langle \mathbf{v} \mathbf{v}_{t=0} \rangle = \langle \mathbf{v}^2 \rangle = T/m, \quad \partial_t \langle \mathbf{v} \mathbf{v}_t \rangle \Big|_{t=0} = -\gamma_m \langle \mathbf{v}^2 \rangle, \quad \langle \mathbf{v} \mathcal{Q}_t \rangle = 0. \quad (75)$$

Исключая кросс-корреляционную функцию  $\langle \mathbf{v} \mathcal{Q}_t \rangle$  из системы (74), получаем уравнение для искомой автокорреляционной функции скорости

$$\left[ (\partial_t + \gamma_m)(\partial_t + \gamma_M) + \frac{\kappa_M}{m} \right] \langle \mathbf{v} \mathbf{v}_t \rangle = 0. \quad (76)$$

Решение этого уравнения, удовлетворяющее начальным условиям (75), имеет вид

$$\langle v \mathbf{v}_t \rangle = \frac{\langle v^2 \rangle}{\lambda_2 - \lambda_1} \left[ (\lambda_2 + \gamma_M) e^{\lambda_2 t} - (\lambda_1 + \gamma_M) e^{\lambda_1 t} \right], \quad (77)$$

где декременты  $\lambda$  являются корнями характеристического уравнения

$$\lambda^2 + (\gamma_m + \gamma_M) \lambda + \gamma_m \gamma_M + \frac{\kappa}{m} = 0. \quad (78)$$

Введём безразмерные материальные параметры

$$M \equiv \frac{\tau_M}{m} \zeta_M = \frac{\zeta_M^2}{\kappa_M m}, \quad q \equiv \frac{\zeta_M}{\zeta_N} = \frac{\eta_M}{\eta_N}. \quad (79)$$

Первый из них, число Максвелла, является единственным безразмерным параметром модели Максвелла [32], характеризующим соотношение между силами инерции, упругости и вязкости, действующими на частицу. Отметим, что величина  $M$  содержит только материальные параметры максвелловской цепи, параметр  $q$  определяет соотношение между двумя вязкими элементами модели Джеффриса. С использованием безразмерных материальных параметров выражение для корней характеристического уравнения имеет вид

$$\lambda_{1,2} = -\frac{1}{2} \gamma_M \left[ 1 + \frac{M}{q} \pm \sqrt{\left( 1 - \frac{M}{q} \right)^2 - 4M} \right]. \quad (80)$$

Подставляя автокорреляционную функцию скорости (77) в формулу (73) для СКС, после простого интегрирования находим

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2 \langle v^2 \rangle}{\lambda_2 - \lambda_1} \left[ \frac{\lambda_2 + \gamma_M}{\lambda_2} \left( \frac{e^{\lambda_2 t} - 1}{\lambda_2} - t \right) - \frac{\lambda_1 + \gamma_M}{\lambda_1} \left( \frac{e^{\lambda_1 t} - 1}{\lambda_1} - t \right) \right]. \quad (81)$$

Как видно из выражения (77), в предельном случае  $t \ll \tau_m$  движение частицы определяется в основном её инерцией («баллистический» режим):  $\langle \mathbf{v}\mathbf{v}_i \rangle \cong \langle \mathbf{v}^2 \rangle (1 - \gamma_m t)$ . В этом пределе выражение имеет вид

$$\langle x^2 \rangle \cong \langle v^2 \rangle t^2 \left( 1 - \frac{t}{3\tau_m} \right). \quad (82)$$

На больших временных интервалах  $t > \tau_m$ , характерных для большинства экспериментальных ситуаций, реализуется безынерционный режим ( $m \rightarrow 0$ ), рассмотренный выше. Формула (81) очевидным образом обобщается на трёхмерный случай  $\langle (\Delta r)^2 \rangle = 3 \langle x^2 \rangle$  и принимает форму (69).

После несложных алгебраических преобразований общую формулу для СКС (81) можно представить через материальные параметры модели Джеффриса

$$\langle (\Delta r)^2 \rangle = \frac{6T}{\zeta_N(1+q)} \left\{ t + \tau_M \frac{q(M-1)}{(1+q)M} \left[ 1 - \exp\left( -\frac{q+M}{2\tau_M q} t \right) \frac{\text{sh}(\beta t + \psi)}{\text{sh} \psi} \right] \right\}. \quad (83)$$

Здесь  $2\beta = \gamma_M \sqrt{(M/q-1)^2 - 4M}$ , а «сдвиг фазы» задаётся соотношением

$$\text{cth} \psi = \frac{3M - 1 + \frac{M(M+1)}{q}}{2\beta\tau_M(M-1)}. \quad (84)$$

Выполненный учёт инерционности броуновской частицы показал, что только при очень высоком временном разрешении эксперимента ( $t < \tau_m$ ) возможно наблюдение «баллистического» режима движения, когда  $\langle x^2 \rangle \propto t^2$ . Этот вывод совпадает со сделанной выше качественной оценкой области применимости безынерционного приближения, см. предыдущий раздел.

Самый важный вывод, к которому приводит учёт инерции — это несостоятельность модели Максвелла при описании броуновского движения практически во всём временном диапазоне, где существенна вязкоупругость, то есть при  $t < \tau_M$ . Отметить и подчеркнуть это



тем более необходимо, что в литературе имеется достаточно много работ — см., например, [35–29], в которых используется именно этот, некорректный подход. В самом деле, модель Максвелла проще, чем модель Джефриса, и, как известно, вполне пригодна для использования в макрореологии. Однако модель Максвелла имеет неустранимый фундаментальный изъян. На временах, меньших  $\tau_M$  в такой среде практически отсутствует трение и оказываются возможными высокочастотные колебания броуновских частиц, которые в реальных экспериментах никогда не наблюдаются.

Для пояснения этого принципиально важного утверждения найдём из полученного выше выражения для декрементов (80) условия, при которых броуновское движение в жидкости Джефриса имеет колебательный характер. Согласно указанной формуле уравнение нейтральной кривой в пространстве безразмерных материальных параметров имеет вид

$$\sqrt{(1 - M/q)^2 - 4M} = 0.$$

Рассматривая корни этого квадратного уравнения, видим, что колебательная релаксация имеет место в области значений материальных параметров, ограниченной условиями

$$\begin{aligned} \frac{M}{1 + 2\sqrt{M}} < q < \frac{M}{1 - 2\sqrt{M}} & \text{ для } M < \frac{1}{4}, \\ \frac{M}{1 + 2\sqrt{M}} < q & \text{ для } M > \frac{1}{4}. \end{aligned} \quad (85)$$

Эти условия поясняет рисунок ~~Ошибка! Источник ссылки не найден.~~, где колебательному режиму соответствует «сектор» между двумя нейтральными кривыми.

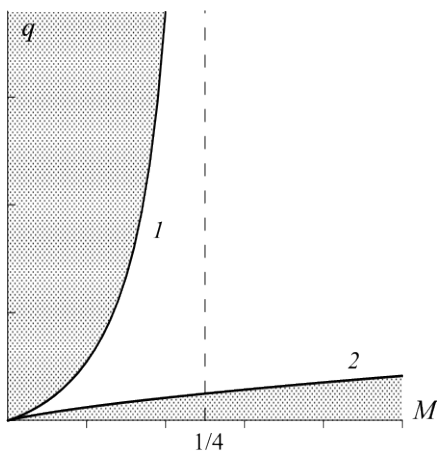


Рис. 8. Области колебательной (светлая) и монотонной (серая) релаксации на плоскости параметров вязкоупругости, разделённые ветвями нейтральной кривой; штрихами проведена линия  $M = \frac{1}{4}$ ; в жидкости Максвелла область  $M > \frac{1}{4}$  соответствует колебательной диффузии при любых  $q$ .

При совершении предельного перехода к жидкости Максвелла ( $q \rightarrow \infty$ ) соотношения (85) дают единственную границу:  $M > \frac{1}{4}$ . Преобразуя это условие к размерной форме, имеем

$$4\zeta_M^2 > mK \Rightarrow \eta_M^2 > mG / (24\pi a), \quad (86)$$

откуда следует, что колебательное движение частицы возникает в том случае, когда запаздывающая вязкость доминирует над инерцией и упругостью. Другими словами, в жидкости Максвелла колебательная релаксация оказывается тем сильнее, чем больше трение. Это утверждение противоречит физическому пониманию трения в механике, и поэтому имеет, конечно, лишь сугубо формальный смысл. Анализируя причину такой ситуации, приходим к выводу, что нефизический результат является следствием отсутствия в модели Максвелла «быстрой» запаздывающей вязкости. Именно поэтому в жидкости Максвелла любое возбуждение частицы становится колебательным, причём добротность этого процесса  $Q = 2\sqrt{M} = 2\zeta_M / \sqrt{mK}$  тем выше, чем больше долговременная «медленная» вязкость и чем меньше масса частицы. Отсюда при стремлении массы к нулю, то есть в безынерционном приближении получаем, что броуновское движение должно быть колебательным в любой (!) жидкости Максвелла. Абсурдность полученного вывода служит, на наш взгляд, исчерпывающим доказательством «от противного» невозможности применения модели Максвелла для изучения броуновского движения в вязкоупругих средах. В этой связи укажем на работы [35–29], где в приближении Максвелла были предсказаны колебания броуновских частиц.

Фундаментальным преимуществом модели Джефриса является то, что при её использовании теория броуновского движения в неньютоновских жидкостях «регуляризируется» и позволяет получать результаты свободные от артефактов. Для иллюстрации, рассмотрим типичную вязкоупругую систему:  $M, q \gg 1$ . Согласно формуле (85) колебательное движение возникает при условии  $q > \sqrt{M} / 2$  или, в размерной форме,  $\sqrt{mK} > \frac{1}{2}\zeta_N$ . Используя определения материальных параметров и подставляя в (86) характерные значения  $\tau_M \approx 1$  с,  $\eta_N \sim 1$  Пз и  $\rho \approx 1$  г/см<sup>3</sup>, приходим к оценке:

$$a_* \sim \frac{1}{2} \sqrt{\tau_M \eta_N / 2\rho q} \sim \left( \frac{1}{\sqrt{q}} \right) \text{ (см)}, \quad (87)$$

показывающей, что в модели Джеффриса колебательное движение возможно лишь при  $a > a_*$ . Однако, как видно из (87), полученное значение размера частицы лежит в области, где её броуновским движением можно полностью пренебречь. Именно поэтому развиваемая в настоящей работе теория броуновского движения, использующая жидкость Джеффриса в качестве модели вязкоупругой среды, оказывается свободной от нефизических выводов и сохраняет «работоспособность» как для простейшей реологической схемы (две вязкости), так и для любых её модификаций, содержащих наборы коэффициентов вязкости.

## 6. Среднеквадратичное смещение при вращательном движении частицы

Рассмотрим плоское вращение частицы, то есть вращение вокруг фиксированной оси. В этой постановке математическая форма задачи существенно упрощается, но при этом все физические параметры системы участвуют в описании. Таким образом, полученное решение отражает все качественные эффекты поведения изучаемой системы. Практика применения такого подхода (см., например, [18]) показывает, что отличие от более сложного трёхмерного вращения заключается лишь в безразмерных масштабных множителях порядка единицы.

Будем полагать, что частица обладает постоянным дипольным моментом  $\mu$ , который лежит в плоскости вращения и «вморожен» в тело частицы. Рассмотрим сначала свободное броуновское вращение, то есть случай нулевого внешнего поля. Состояние частицы описывается единственным углом  $\theta$ , который вектор  $\mu$  составляет с выбранной осью системы координат. Реологические элементы схемы Джеффриса заменим на их аналоги, соответствующие вращательному движению сферической частицы радиуса  $a$ :

$$\kappa_M = 6G_M V, \quad \zeta_\alpha = 6\eta_\alpha V, \quad V = 4\pi a^3 / 3, \quad \alpha = N, M. \quad (88)$$

Уравнение движения угловой переменной  $\theta$  получим из (51) очевидной заменой  $x \rightarrow \theta$ ,  $m \rightarrow I$ , где  $I$  — момент инерции частицы. Выражение для среднеквадратичного набега фазы получаем сразу из (69):

$$\langle (\Delta\theta)^2 \rangle = \frac{2T}{\zeta_N(1+q)} \left\{ t + \frac{q}{\tilde{\gamma}} (1 - e^{-\tilde{\gamma}t}) \right\}, \quad \tilde{\gamma} = \frac{1+q}{\tau_M} = \gamma_M(1+q). \quad (89)$$

Напомним, что в модели Джеффриса трение представлено двумя механизмами, включёнными параллельно (см. рис. 4). Ньютоновская вязкость имеет характерное время отклика  $\tau_N = \zeta_N / \kappa_M$ , тогда как время реакции максвелловского элемента —  $\tau_M = \zeta_M / \kappa_M$ . Параметр,

выражающий отношение этих времён  $q = \tau_M / \tau_N = \zeta_M / \zeta_M$ , характеризует влияние вязкоупругости среды-носителя на движущуюся в ней частицу. Случай слабой вязкоупругости ( $q \ll 1$ ) малоинтересен, поскольку сводится к хорошо изученному броуновскому движению в ньютоновской жидкости [18]. Наиболее важен и интересен случай развитой вязкоупругости ( $q \gg 1$ ), когда характерные времена двух элементов вязкости существенно различаются ( $\tau_N \ll \tau_M = q\tau_N$ ). Здесь переключение между двумя типами (модами) диффузии оказывается весьма заметным. Из формулы (89) в пределе малых времён ( $t \ll \tau_N$ ) получаем быструю ориентационную диффузию

$$\langle (\Delta\theta)^2 \rangle \cong \frac{2T}{\zeta_N} t \left( 1 - \frac{t}{2\tau_N} \right), \quad t \ll \tau_N. \quad (90)$$

На больших временах ( $t \gg \tau_N$ ) доминирует максвелловская (запаздывающая) вязкость, и формула (89) даёт выражение

$$\langle (\Delta\theta)^2 \rangle \cong \frac{2T}{\zeta_M} (t + \tau_M), \quad t \gg \tau_N, \quad (91)$$

откуда следует, что в этом временном диапазоне ориентационная диффузия происходит в  $q = \eta_M / \eta_N$  раз медленнее, чем на малых временах.

Отметим ещё один важный вязкоупругий эффект. Переход от мелкомасштабной (быстрой) диффузии к крупномасштабной (медленной) происходит на временном интервале:  $\tau_N < t < \tau_M = q\tau_N$ , ширина которого для реальных систем может составлять несколько декад. При этом флуктуация фазы сохраняет практически постоянное значение

$$\langle (\Delta\theta)^2 \rangle \cong \Theta^2, \quad \Theta = \sqrt{\frac{2T}{\kappa_M} \frac{q}{1+q}}. \quad (92)$$

Такой эффект можно назвать «динамической локализацией», он обусловлен тем, что при  $t < \tau_M$  в максвелловской цепи практически работает лишь упругий элемент. Другими словами, на временах малых по сравнению с  $\tau_M$ , жидкость Джеффриса реагирует на движение частицы как упругий континуум, стремясь вернуть частицу в исходное положение.

Из формулы (92) хорошо видно, что, как и должно быть, рост упругости среды уменьшает интенсивность теплового движения частицы.

Примечательно, что, как оказывается, в полимерных жидкостях эффект локализации почти не зависит от температуры. Действительно, в этих системах (см., например, [40]), модуль упругости имеет высокоэластическую, энтропийную природу  $G \cong nT$ , где  $n$  — плотность физических узлов сетки. Среднее расстояние между этими «временными сшивками» есть  $l \approx n^{-1/3}$ . Поэтому для амплитуды угловых флуктуаций  $\Theta$  получаем оценку

$$\langle (\Delta\theta)^2 \rangle \approx \left( \frac{l}{a} \right)^3, \quad (93)$$

которая не содержит температуры. Выполняя аналогичную оценку для поступательного движения броуновской частицы в вязкоупругой жидкости, получаем, что масштаб динамической локализации тоже не зависит от температуры и составляет

$$\langle (\Delta r^2) \rangle \equiv L^2, \quad L \equiv l \left( \frac{l}{\pi a} \right)^{1/2}. \quad (94)$$

Таким образом, приходим к выводу, что эффект динамической локализации определяется в основном мезоструктурой среды-носителя, и в поступательном движении зависимость от размера частицы (зонда) слабее чем в случае ориентационного движения.

## 7. Динамическая магнитная восприимчивость вязкоупругого ферроколлоида

Важным приложением теории броуновского движения в сложных жидкостях является микрореология. Этот способ зондирования механических свойств текучих сред со структурой: жидких кристаллов, полимерных растворов, биологических жидкостей и т.п. имеет две главных модификации. Первая носит название «пассивной» микрореологии. Измерение производится через слежение за частицей-зондом, запущенной в изучаемый материал. Здесь единственной причиной движения являются тепловые флуктуации: частица совершает свободную диффузию, и её среднеквадратичное смещение определяется исключительно температурой и реологическими параметрами среды. Второй разновидностью является «активная» микрореология. Частица ставится в условия вынужденной диффузии, когда, наряду с тепловым движением, на неё оказывается регулярное воздействие. Самая известная схема активной микрореологии — регистрация вращательного (ориентационного) движения дипольной частицы в слабом переменном поле.

Маркером вращения является направление дипольного момента (например, магнитного), и это движение отслеживается индукционным датчиком. Таким образом, основной характеристической функцией метода является динамическая магнитная восприимчивость тестируемого образца. По ней восстанавливаются реологические параметры вязкоупругого окружения частиц. Этот способ, в частности, даёт возможность исследовать непрозрачные образцы, в то время как подавляющее большинство аппаратных методов пассивной микрореологии используют оптику.

Рассмотрим вязкоупругую жидкость, в которую добавлены магнитные микрочастицы в количестве, которое:

- 1) не влияет на реологические параметры тестируемой среды;
- 2) позволяет пренебречь диполь–дипольным и гидродинамическим взаимодействием частиц друг с другом;
- 3) обеспечивает уровень сигнала минимально достаточный для регистрации магнитного отклика.

При соблюдении этих условий вязкоупругий магнитный коллоид, находящийся под воздействием слабого линейно поляризованного магнитного поля  $H \cos \omega t$ , можно рассматривать как ансамбль невзаимодействующих дипольных частиц. В такой постановке введённая выше при рассмотрении ориентационного движения угловая «координата»  $\theta$  означает угол между дипольным моментом (вмороженным в тело частицы) и полем.

Без внешнего поля магнитные моменты частиц системы ориентированы хаотически, так что намагниченность равна нулю. При включении зондирующего поля с частотой  $\omega$  в ориентационном движении частиц появляется регулярная составляющая — возникает намагниченность (дипольный момент единичного объёма суспензии) осциллирующая с частотой зондирующего поля. В этой ситуации применима теория линейного отклика, которая даёт общее выражение для любой обобщённой восприимчивости см., например, [18]. Для модели частиц-ротаторов с «вмороженным» дипольным (магнитным) моментом общее выражение принимает вид

$$\chi(\omega) \equiv \left( \frac{M_\omega}{H_\omega} \right) \Big|_{H_\omega \rightarrow 0} = \chi_0 \left[ 1 + i\omega \int_0^\infty dt e^{i\omega t} J(t) \right], \quad J(t) = \frac{\langle \cos \theta \cos \theta_t \rangle}{\langle \cos^2 \theta \rangle}. \quad (95)$$

Здесь  $\chi_0 = \chi(0) = n\mu^2 / 2T$  — статистическая восприимчивость ансамбля дипольных ротаторов,  $n$  — концентрация частиц, а  $J(t)$  носит название дипольной корреляционной функции; угловые скобки означают усреднение по равновесному ансамблю.

Мы полагаем, что тепловое движение в жидкости-носителе является белым шумом, то есть гауссовым случайным процессом. Тогда, вследствие линейности системы стохастических уравнений, гауссовым случайным процессом будет и зависимость от времени угла поворота частицы  $\theta$ . В этих условиях удаётся вычислить дипольную корреляционную функцию в явном виде [18, 32]:

$$J(t) = \exp\left(-\frac{1}{2}\langle(\Delta\theta)^2\rangle\right), \quad \Delta\theta = \theta_t - \theta_0. \quad (96)$$

Подставив это выражение в формулу (95) для восприимчивости, получим

$$\frac{\chi(\omega)}{\chi_0} = 1 + i\omega \int_0^{\infty} dt \exp\left[i\omega t - \frac{t}{(1+q)\tau_D}\right] \exp\left[-\Theta^2(1 - e^{-\lambda mt})\right], \quad (97)$$

где  $\tau_D \equiv \zeta_N / T$  — обычное дебаевское время тепловой релаксации, которое задаётся ньютоновской вязкостью; здесь безразмерная температура  $\Theta$  определена соотношением (92). Интеграл в формуле (97) не может быть выражен через стандартные функции, однако, после разложения подынтегральной функции в ряд Тейлора по параметру  $\Theta$  его можно представить в виде суммы, каждый член которой легко интегрируется. В результате приходим к представлению динамической восприимчивости в виде разложения

$$\frac{\chi(\omega)}{\chi_0} = e^{-\Theta^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\Theta^{2k}}{k! \left[1 - \frac{i\omega\tau_D(1+q)}{1+qk/\Theta^2}\right]}, \quad \Theta^2 \equiv \left(\frac{T}{\kappa_M}\right) \left(\frac{q}{1+q}\right)^2, \quad (98)$$

которое очень удобно для численных расчётов во всём диапазоне изменения входящих в него материальных параметров. Согласно этой формуле восприимчивость системы плоских ротаторов-диполей представляет собой суперпозицию релаксаторов, каждый из которых вносит вклад с амплитудой (силой релаксатора), определяемой его номером и «параметром мягкости» среды  $\Theta$ . Для ньютоновской жидкости, когда  $q \rightarrow 0$ , эта формула сразу даёт стандартную дебаевскую восприимчивость

$$\frac{\chi(\omega)}{\chi_0} = \frac{\psi_D(\omega)}{\chi_0} = \frac{1}{1 - i\omega\tau_D}. \quad (99)$$

Характер частотной восприимчивости коллоида с развитой вязкоупругостью ( $q \gg 1$ ) определяется, главным образом, величиной  $\Theta$ . Связь этой характеристики с параметрами мезоструктуры среды-носителя обсуждалась в предыдущем разделе, где получена оценка (93). Из этой оценки видно, что динамическую упругость можно рассматривать в рамках используемой модели сплошной среды лишь при условии ( $a \gg l$ ), т.е. когда размер частицы-зонда больше размера мезоструктуры среды. Это означает, на первый взгляд, что область применимости формулы для восприимчивости ограничена условием  $\Theta < 1$ . Однако, при  $\Theta > 1$  ( $l > a$ ), можно считать, что сетка динамических узлов оказывает слабое влияние на движение частицы (она не чувствует упругого окружения) и работает в основном обычное ньютоновское трение, т.е. реализуется режим быстрой диффузии. Поэтому, по крайней мере, на качественном уровне, полученная формула для восприимчивости применима во всём диапазоне изменений параметра «безразмерной температуры»  $\Theta$  от низкой  $\Theta \ll 1$  до высокой  $\Theta \gg 1$ .

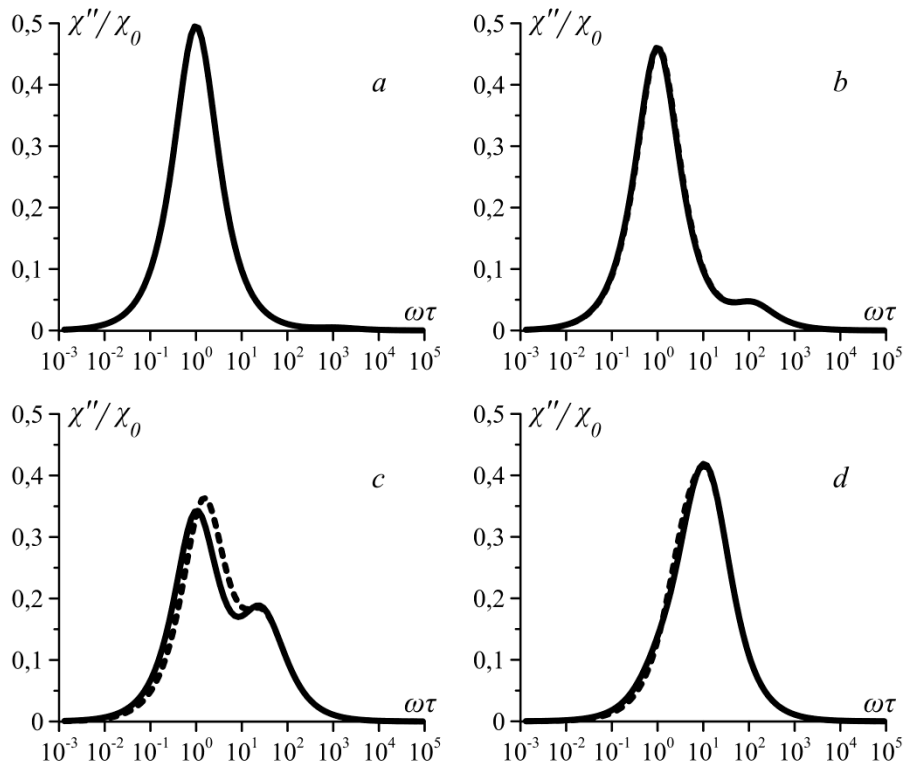


Рис. 9. Частотная зависимость мнимой части динамической восприимчивости ансамбля ротаторов при  $q = 10$ ; сплошные линии – расчёт по формуле (98), штриховые – двухмоментная аппроксимация системы уравнений (171) ( $M_2 = 0$ ); безразмерная температура  $T / \kappa_M = 0.01$  (a), 0.1 (b), 0.5 (c), 3 (d); масштаб времени



$$\tau = \tau_D(1+q).$$

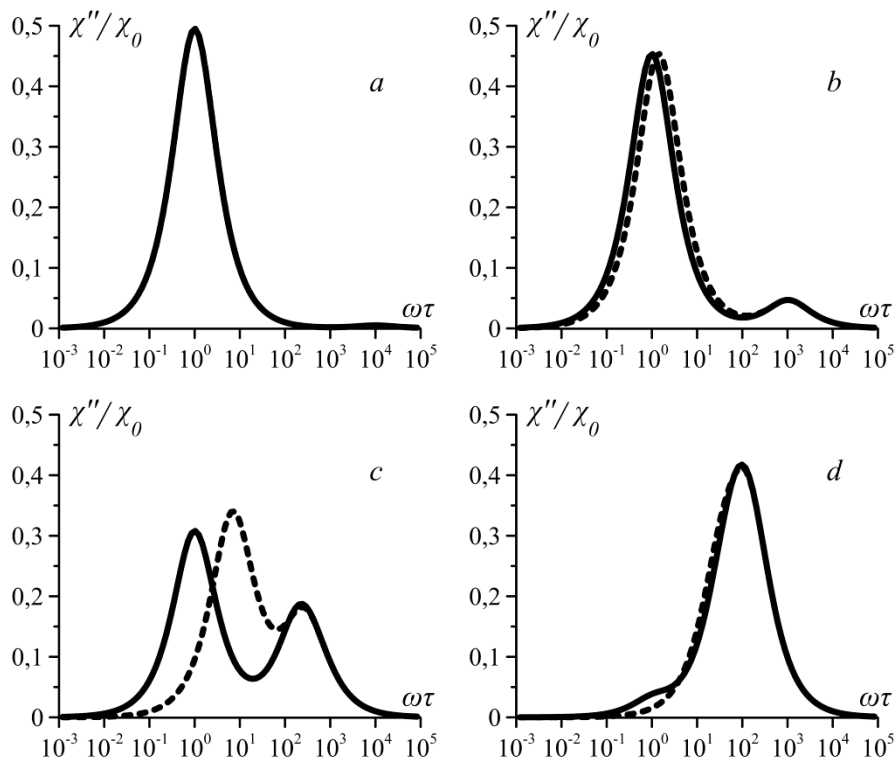


Рис. 10. Частотная зависимость мнимой части динамической восприимчивости ансамбля ротаторов при  $q=100$ ; сплошные линии – расчёт по формуле (98), штриховые – двухмоментная аппроксимация системы уравнений (171) ( $M_2=0$ ); безразмерная температура  $T/\kappa_M=0.01$  (a), 0.1 (b), 0.5 (c), 3 (d).

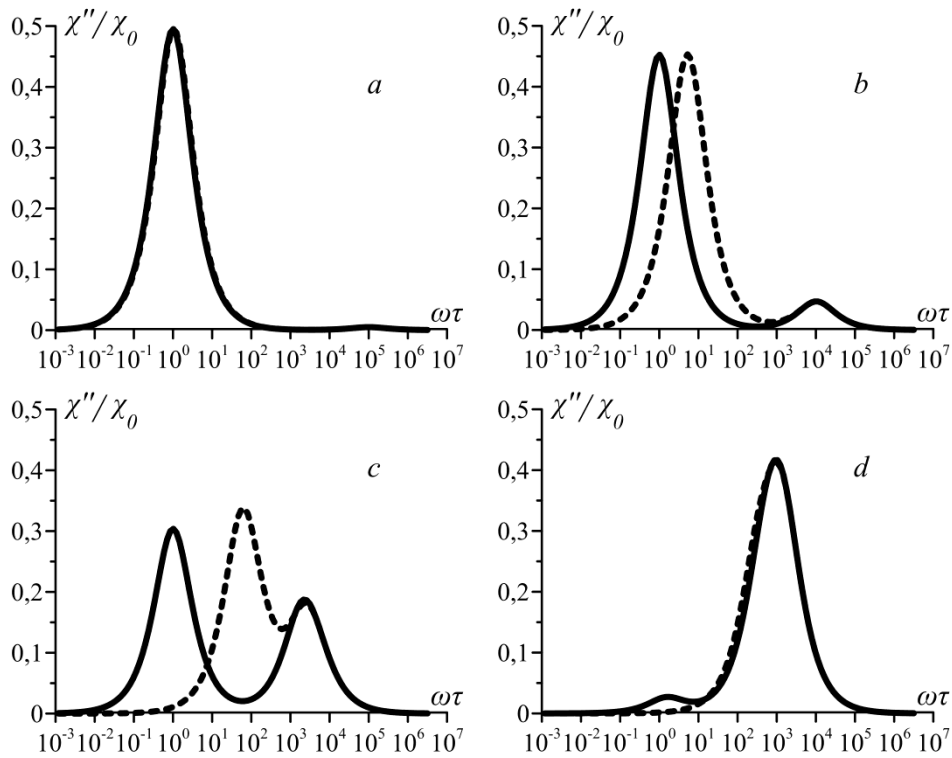


Рис. 11. Частотная зависимость мнимой части динамической восприимчивости ансамбля ротаторов при  $q=1000$ ; сплошные линии – расчёт по формуле (98), штриховые – двухмоментная аппроксимация системы уравнений (171) ( $M_2=0$ ); безразмерная температура  $T/\kappa_M=0.01$  (a), 0.1 (b), 0.5 (c), 3 (d).

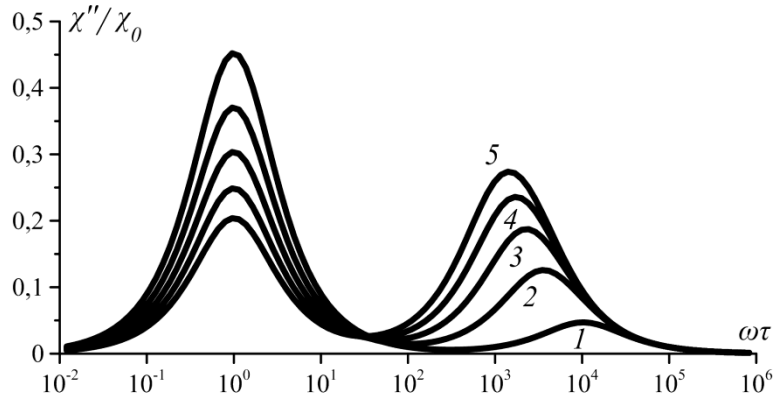


Рис. 12. Частотная зависимость мнимой части динамической восприимчивости ансамбля ротаторов при  $q=1000$ , рассчитанная по формуле (98); безразмерная температура  $T/\kappa_M=0.1$  (1), 0.3 (2), 0.5 (3), 0.7 (4), 0.9 (5).

Как показывает формула (97), если упругость среды мала ( $\Theta \gg 1$ ), то механизм быстрой диффузии создаёт большой уровень флуктуаций фазы. В этом предельном случае  $\langle (\Delta\theta)^2 \rangle \approx 2Tt / \zeta_N$  (см. (90)), и результат интегрирования по формуле (95) даёт дебаевскую восприимчивость (99). В случае большой упругости ( $\Theta \ll 1$ ), когда доминирует медленная диффузия, общее выражение (97) также превращается в дебаевскую восприимчивость, но уже с другим, гораздо большим временем  $\tau_s = \tau_D(1+q) \gg \tau_D$ . Таким образом, в каждом из предельных случаев в системе представлен лишь один из двух возможных механизмов релаксации и, соответственно, восприимчивость имеет один пик.

В промежуточном случае ( $\Theta \sim 1$ ) вклады обоих механизмов релаксации оказываются сопоставимыми, и в линии поглощения (мнимая часть восприимчивости) будут присутствовать как высокочастотная ( $\omega \sim 1/\tau_D$ ), так и низкочастотная ( $\omega \sim 1/\tau_s$ ) компоненты.

## 8. Динамическая восприимчивость вязкоупругого ферроколлоида.

### Трёхмерный случай

В предыдущем разделе задача об определении динамической магнитной восприимчивости была рассмотрена в рамках упрощённой модели ориентационного движения — плоского (одномерного) вращения. Там решение было построено по теории линейного отклика, но в Приложениях было показано, что тот же результат можно получить, взяв за исходный пункт или кинетическое уравнение (Приложение I), или систему уравнений Ланжевена (Приложение II). Именно этот последний подход мы используем сейчас для

решения задачи о динамической восприимчивости ансамбля частиц, дипольные моменты которых совершают пространственные (двумерные) вращения.

Система уравнений, описывающих ориентационное движение броуновской частицы в жидкости Джеффриса, без учёта инерции имеет вид

$$\begin{aligned}\dot{e}_i &= (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{e})_i, \\ \omega_i &= \frac{1}{\zeta_N} \left( -\hat{L}_i U + Q_i + y_{Ni}(t) \right), \quad \hat{L}_i = \left( \mathbf{e} \times \frac{\partial}{\partial \mathbf{e}} \right)_i, \\ \dot{Q}_i &= -\tilde{\gamma} Q_i + \gamma_N \hat{L}_i U + \kappa_M \left( \frac{y_{Mi}(t)}{\zeta_M} - \frac{y_{Ni}(t)}{\zeta_N} \right).\end{aligned}\tag{100}$$

Здесь  $\mathbf{e}$  — единичный вектор ориентации частицы, который мы отождествляем с направлением дипольного момента,  $\boldsymbol{\omega}$  — угловая скорость, а  $\hat{L}$  — оператор бесконечного малого поворота и использовано стандартное обозначение для векторного произведения. Случайные силы, моделирующие тепловой шум в системе, в соответствии с флуктуационно-диссипационной теоремой, определяются корреляционным соотношением

$$\langle y_{i\alpha}(t) y_{i\beta}(t+\tau) \rangle = 2T \zeta_\alpha \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \delta(\tau), \quad \alpha = N, M.\tag{101}$$

Системе стохастических уравнений (100) можно поставить в соответствие кинетическое уравнение (УФП) для функции распределения  $W(\mathbf{e}, \mathbf{Q}, t)$ . Используя тот же метод, что был применён ранее (см. раздел 3) при выводе УФП для поступательного движения, получаем

$$\begin{aligned}\partial_t W + \frac{1}{\zeta_N} \hat{L}_j \left( Q_j + T \kappa_M \frac{\partial}{\partial Q_j} \right) W + \gamma_N \frac{\partial}{\partial Q_j} \left[ (\hat{L}_j U) + T \hat{L}_j \right] W \\ = \frac{1}{\zeta_N} \hat{L}_j \left[ (\hat{L}_j U) + T \hat{L}_j \right] W + \tilde{\gamma} \frac{\partial}{\partial Q_j} \left( Q_j + T \kappa_M \frac{\partial}{\partial Q_j} \right) W.\end{aligned}\tag{102}$$

Из структуры этого уравнения хорошо видно, что равновесным решением является обобщённое распределение Больцмана

$$W_0(\mathbf{e}, \mathbf{Q}) \sim \exp \left[ -\frac{1}{T} \left( U(\mathbf{e}) + \frac{Q^2}{2\kappa_M} \right) \right]\tag{103}$$

В рассматриваемой задаче дипольный момент  $\boldsymbol{\mu}$  закреплён (вморожен) в тело частицы, так что  $\boldsymbol{\mu} = \mathbf{e} \mu$ , а энергия взаимодействия с полем имеет стандартный вид

$$U = -(\boldsymbol{\mu}\mathbf{H}) \equiv -(\boldsymbol{\mu}\mathbf{H})(\mathbf{e}\mathbf{h}), \quad \mathbf{h}^2 = 1. \quad (104)$$

Пусть внешнее поле направлено по оси  $z$ :  $\mathbf{h} = (0, 0, 1)$ . Искомую величину  $\langle \mathbf{e}\mathbf{h} \rangle = \langle e_z \rangle$ , через которую выражается намагниченность системы, будем искать путём усреднения уравнений Ланжевена (100). С учётом вида (104) энергии взаимодействия с полем эта система принимает форму

$$\begin{cases} \dot{e}_i = \gamma_H (\mathbf{e} \times \mathbf{h} \times \mathbf{e})_i + \gamma_N (\mathbf{Q} \times \mathbf{e})_i + (\mathbf{u} \times \mathbf{e})_i, \\ \dot{Q}_i = -\tilde{\gamma} Q_i - \gamma_H (\mathbf{e} \times \mathbf{h})_i + \tilde{u}_i, \end{cases} \quad (105)$$

Здесь  $u_k \equiv (y_N)_k / \zeta_N$ ,  $\tilde{u}_k \equiv (y_M)_k / \zeta_M - (y_N)_k / \zeta_N$ , а момент силы запаздывающего трения обезразмерен согласно  $\mathbf{Q} \rightarrow \mathbf{Q} / \kappa_M$ . Для корреляционных функций случайных сил, входящих в это уравнение, используя (101), находим

$$\begin{aligned} \langle u_i u_j(\tau) \rangle &= \frac{2T}{\zeta_N} \delta_{ij} \delta(\tau), \\ \langle \tilde{u}_i \tilde{u}_j(\tau) \rangle &= \frac{2T}{\zeta_N} \left( 1 + \frac{1}{q} \right) \delta_{ij} \delta(\tau), \\ \langle u_i \tilde{u}_j(\tau) \rangle &= \langle \tilde{u}_i u_j(\tau) \rangle = -\frac{2T}{\zeta_N} \delta_{ij} \delta(\tau). \end{aligned} \quad (106)$$

Выполним усреднение первого уравнения системы (105):

$$\langle \dot{\mathbf{e}} \rangle = \gamma_H \langle \mathbf{e} \times (\mathbf{h} \times \mathbf{e}) \rangle + \gamma_N \langle \mathbf{Q} \times \mathbf{e} \rangle + \langle \mathbf{u} \times \mathbf{e} \rangle. \quad (107)$$

Полевое слагаемое следует усреднять с равновесным распределением (103) при  $U = 0$ , что даёт  $\langle \mathbf{e} \times (\mathbf{h} \times \mathbf{e}) \rangle_0 = \frac{2}{3} \mathbf{h}$ . Используя применённую выше процедуру, найдём диффузионную составляющую этого уравнения:

$$\langle \mathbf{u} \times \mathbf{e} \rangle = \hat{I} \langle \mathbf{u} \times \mathbf{u}' \times \mathbf{e}' \rangle = \hat{I} \langle \mathbf{u}' (\mathbf{u}\mathbf{e}') - \mathbf{e}' (\mathbf{u}\mathbf{u}') \rangle = -\frac{2T}{\zeta_N} \langle \mathbf{e} \rangle. \quad (108)$$

В результате, уравнение для усреднённого вектора ориентации принимает форму

$$(\partial_t + \gamma_D) \langle \mathbf{e} \rangle = \frac{2}{3} \gamma_H \mathbf{h} + \gamma_N \langle \mathbf{Q} \times \mathbf{e} \rangle, \quad \gamma_D = 2T / \zeta_N. \quad (109)$$

Как видно, по сравнению со случаем плоского ориентационного движения, коэффициент скорости тепловой релаксации  $\gamma_D \equiv T/\tau_D$  увеличился в два раза.

В уравнение (109) для вектора ориентации входит момент сил запаздывающего трения. Получим уравнение для этой величины. Используя очевидное соотношение  $\partial_t \langle \mathbf{Q} \times \mathbf{e} \rangle = \langle \dot{\mathbf{Q}} \times \mathbf{e} \rangle + \langle \mathbf{Q} \times \dot{\mathbf{e}} \rangle$ , находим

$$(\partial_t + \tilde{\gamma}) \langle \mathbf{Q} \times \mathbf{e} \rangle = \gamma_H [\langle \mathbf{Q} \times (\mathbf{e} \times (\mathbf{h} \times \mathbf{e})) \rangle - \langle \mathbf{e} \times (\mathbf{h} \times \mathbf{e}) \rangle] - \gamma_N \langle \mathbf{Q} \times (\mathbf{Q} \times \mathbf{e}) \rangle + \langle \tilde{\mathbf{u}} \times \mathbf{e} \rangle + \langle \mathbf{Q} \times (\mathbf{u} \times \mathbf{e}) \rangle. \quad (110)$$

Усреднение полевого слагаемого по равновесному распределению даёт  $-\frac{2}{3}\gamma_H \mathbf{h}$ . Используя стандартный метод, находим диффузионную составляющую этого уравнения:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\mathbf{u}} \times \mathbf{e} \rangle + \langle \mathbf{Q} \times (\mathbf{u} \times \mathbf{e}) \rangle &= \hat{I} \langle \tilde{\mathbf{u}} \times (\mathbf{u}' \times \mathbf{e}') + \tilde{\mathbf{u}}' \times (\mathbf{u} \times \mathbf{e}) + \mathbf{Q} \times (\mathbf{u} \times (\mathbf{u}' \times \mathbf{e}')) \rangle \\ &= \hat{I} \langle 2[\mathbf{u}'(\mathbf{e}\tilde{\mathbf{u}}) - \mathbf{e}'(\tilde{\mathbf{u}}\mathbf{u}')] + \mathbf{Q} \times [\mathbf{u}'(\mathbf{e}\mathbf{u}) - \mathbf{e}'(\mathbf{u}\mathbf{u}')] \rangle = 2\gamma_D \langle \mathbf{e} \rangle - \gamma_D \langle \mathbf{Q} \times \mathbf{e} \rangle. \end{aligned} \quad (111)$$

В итоге приходим к уравнению

$$(\partial_t + \tilde{\gamma} + \gamma_D) \langle \mathbf{Q} \times \mathbf{e} \rangle = -\frac{2}{3}\gamma_H \mathbf{h} + \gamma_N \langle \mathbf{Q} \times (\mathbf{Q} \times \mathbf{e}) \rangle + 2\gamma_D \langle \mathbf{e} \rangle. \quad (112)$$

Мы получили уравнение для момента первого порядка по  $\mathbf{Q}$ , в правую часть которого входит момент второго порядков. Уравнение для него будет содержать момент третьего по  $\mathbf{Q}$  порядка и т.д; структура получаемая таким образом цепочки оказывается весьма сложной. Вид цепочечной системы уравнений можно существенно упростить при удобном выборе базисных функций. Этот вопрос разъяснён в Приложении II, здесь мы проведём аналогичные преобразования.

Из структуры уравнения (105) для вектора ориентации следует, что именно момент запаздывающей силы трения является «звеном», которое связывает моментные уравнения в цепочку. Рассмотрим, как этот механизм работает по мере увеличения порядка переменной  $\mathbf{Q}$  на последовательности векторных функций

$$\mathbf{N}_1 \equiv \mathbf{Q} \times \mathbf{e}, \quad \mathbf{N}_2 \equiv \mathbf{Q} \times (\mathbf{Q} \times \mathbf{e}) = \mathbf{Q} \times \mathbf{N}_1, \quad \mathbf{N}_{k+1} \equiv \mathbf{Q} \times \mathbf{N}_k. \quad (113)$$

Раскрывая двойное векторное произведение, получаем вектор

$$N_2 = \mathcal{Q}(e\mathcal{Q}) - e\mathcal{Q}^2, \quad (114)$$

ортогональный вектору  $N_1$  (легко видеть, что  $(N_1 N_2) = 0$ ). Для выбранной последовательности векторных функций  $N_k$  находим, что естественным базисом для неё являются векторы  $N_1$  и  $N_2$ :

$$\begin{aligned} N_3 &= \mathcal{Q} \times N_2 = \mathcal{Q} \times [\mathcal{Q}(e\mathcal{Q}) - e\mathcal{Q}^2] = -\mathcal{Q}^2 N_1, \\ N_4 &= \mathcal{Q} \times N_3 = -\mathcal{Q}^2 (\mathcal{Q} \times N_1) = -\mathcal{Q}^2 N_2, \\ N_{2k+1} &= (-1)^k \mathcal{Q}^{2k} N_1, \quad N_{2k} = (-1)^{k-1} \mathcal{Q}^{2(k-1)} N_2. \end{aligned} \quad (115)$$

Хорошо видно, что все нечётные по  $\mathcal{Q}$  моменты коллинеарны вектору  $N_1$ , а все чётные — вектору  $N_2$ . Однако, вектор  $N_2$  есть сумма двух векторов, один из которых коллинеарен  $\mathcal{Q}$ , а другой — вектору  $e$ . Для правильного выбора базиса запишем разложение неравновесной функции распределения

$$\begin{aligned} W(e, \mathcal{Q}, t) &= \\ &= W_0(\mathcal{Q}) [1 + a(t)e + b_1(t)M_1 + b_2(t)K_2 + c_2(t)L_2 + b_3(t)M_3 + b_4(t)K_4 + c_4 L_4 + \dots]. \end{aligned} \quad (116)$$

Условие нормировки этого распределения даёт соотношения

$$\langle e \rangle_0 = 0, \quad \langle M_1 \rangle_0 = 0, \quad \langle K_2 \rangle_0 = 0, \quad \langle L_2 \rangle_0 = 0, \dots \quad (117)$$

Наложим на моменты требование ортогональности, тем самым получим простые соотношения, из которых можно найти коэффициенты разложения (116):

$$\begin{aligned} \langle e \rangle &= a(t), \quad \text{при} \quad \langle eM_1 \rangle_0 = 0, \quad \langle eK_2 \rangle_0 = 0, \quad \langle eL_2 \rangle_0 = 0, \\ b_1(t) &= \frac{\langle M_1 \rangle}{\langle M_1^2 \rangle_0}, \quad \text{при} \quad \langle M_1 K_2 \rangle_0 = 0, \quad \langle M_1 L_2 \rangle_0 = 0, \quad \dots \\ b_2(t) &= \frac{\langle K_2 \rangle}{\langle K_2^2 \rangle_0}, \quad \text{при} \quad \langle K_2 L_2 \rangle_0 = 0, \quad \langle K_2 M_3 \rangle_0 = 0, \quad \dots \end{aligned} \quad (118)$$

Напомним, что в этих формулах индекс «0» у скобок, означает усреднение с равновесным распределением (103) (при  $U = 0$ ), то есть

$$\langle \dots \rangle_0 = \int \frac{d^3 Q e^{-Q^2/2\tilde{T}}}{(2\pi\tilde{T})^{3/2}} \dots = \int_{-\infty}^{\infty} dQ_x \int_{-\infty}^{\infty} dQ_y \int_{-\infty}^{\infty} dQ_z \frac{e^{-(Q_x^2+Q_y^2+Q_z^2)/2\tilde{T}}}{(2\pi\tilde{T})^{3/2}} \dots \quad (119)$$

Из структуры вектора  $N_2$  следует, что одну из чётных базисных функций второго порядка можно искать в виде  $\tilde{K}_2 = eQ^2$ . Проведём процедуру ортогонализации функции  $\tilde{K}_2$  с первой базисной функцией разложения (116): Запишем ортогональную функцию  $\tilde{K}_2$  в виде

$$K_2 = \tilde{K}_2 + Ae = e(Q^2 + A). \quad (120)$$

Из условия статистической ортогональности ( $\langle K_2 e \rangle_0 = 0$ ) получаем

$$K \equiv K_2 = e(Q^2 - 3\tilde{T}). \quad (121)$$

Другую векторную функцию второго порядка по  $Q$  представим как комбинацию

$$L \equiv L_2 = Q(eQ) - \frac{1}{3}eQ^2, \quad (122)$$

обеспечивающей выполнение условий ортогональности (статистической) с вектором  $e$  и соответственно с функцией  $K_2$ . Таким образом, вектор  $N_2$  можно представить в виде

$$N_2 = Q(eQ) - eQ^2 \equiv L_2 - \frac{2}{3}\tilde{K}_2, \quad \tilde{K}_2 = eQ^2. \quad (123)$$

Сконструированные выше базисные векторные функции образуют три ортогональные последовательности  $M_k$ ,  $L_k$  и  $K_k$ . Первая из них, построенная на векторе  $N = Q \times e$ , ортогональна геометрически двум остальным,  $L_k$  и  $K_k$ , построенным на векторах  $e$  и  $Q$  в силу очевидного свойства смешанного векторного произведения:  $e \cdot (Q \times e) = Q \cdot (Q \times e) = 0$ . Последовательности  $K_k$  и  $L_k$  ортогональны между собой,  $\langle K_k L_k \rangle_0 = 0$ , из-за изотропности основного состояния системы ( $\langle e_i e_j \rangle_0 = \frac{1}{3} \delta_{ij}$ ). Внутри каждой из подсистем стандартным способом строится последовательность ортогональных функций по переменной  $Q$ .

На примере первых базовых функций покажем, как проводится процедура ортогонализации. Рассмотрим моментную базовую функцию третьего порядка по  $Q$ :

$$\mathbf{M}_3 = \mathbf{N}_3 + A\mathbf{N}_1 = (-Q^2 + A)\mathbf{N}_1. \quad (124)$$

Из условия ортогональности  $\langle \mathbf{M}_3 \mathbf{N}_1 \rangle_0 = 0$  с первой по  $\mathbf{Q}$  базовой функцией получаем уравнение, для коэффициента  $A$  :

$$A = \frac{\langle Q^2 N_1^2 \rangle_0}{\langle N_1^2 \rangle_0}. \quad (125)$$

Поскольку все ортогональные функции нечётного (по  $\mathbf{Q}$ ) порядка мы обозначаем буквой  $\mathbf{M}$ , то для дальнейшего введём обозначение  $\mathbf{M} \equiv \mathbf{N}_1 = \mathbf{Q} \times \mathbf{e}$ . Найдём усреднённый модуль базисной функции  $\mathbf{M}$

$$\begin{aligned} \langle M^2 \rangle_0 &= \langle (\mathbf{e} \times \mathbf{Q})^2 \rangle = \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{imn} \langle e_j e_m Q_k Q_n \rangle_0 = \\ &= \frac{1}{3} (\delta_{jm} \delta_{kn} - \delta_{jn} \delta_{km}) \delta_{jm} \langle Q_k Q_n \rangle_0 = \frac{2}{3} \langle Q^2 \rangle_0 \equiv 2\tilde{T}; \end{aligned} \quad (126)$$

здесь использовано представление векторного произведения с помощью тензора Леви-Чивиты. Заметим, что при усреднении по равновесному состоянию рассматриваемой системы (см. (119)) получаем, что в силу изотропности все нечётные моменты равны нулю, а чётные задаются простой формулой  $\langle Q^{2n} \rangle_0 = \tilde{T}^n (2n+1)!!$ . Находя числитель в выражении для коэффициента  $A$  (125):

$$\langle Q^2 M^2 \rangle_0 = \frac{2}{3} \langle Q^4 \rangle_0 = \frac{2}{3} \cdot 3 \cdot 5 \cdot \tilde{T}^2 = 10\tilde{T}^2, \quad (127)$$

получаем в итоге ортогональную базовую функцию третьего порядка:

$$\mathbf{M}_3 = \mathbf{N}_3 + 5\tilde{T}\mathbf{M} = (-Q^2 + 5\tilde{T})\mathbf{M}. \quad (128)$$

Базовую функцию пятого порядка ищем в виде

$$\mathbf{M}_5 = \mathbf{N}_5 + A\mathbf{M}_3 + B\mathbf{M}_1 = Q^4\mathbf{M}_1 + A\mathbf{M}_3 + B\mathbf{M}_1. \quad (129)$$

Нормирующие коэффициенты  $(A, B)$  определяются условиями ортогональности



$$\langle \mathbf{M}_5 \mathbf{M}_1 \rangle = 0, \quad \langle \mathbf{M}_5 \mathbf{M}_3 \rangle = 0, \quad (130)$$

откуда получаем

$$A = -\frac{\langle \mathbf{N}_5 \mathbf{M}_3 \rangle_0}{\langle \mathbf{M}_3^2 \rangle_0}, \quad B = -\frac{\langle \mathbf{N}_5 \mathbf{M}_1 \rangle_0}{\langle \mathbf{M}_1^2 \rangle_0}. \quad (131)$$

Неортогонализированные функции чётного порядка определяются соотношениями

$$\tilde{\mathbf{K}}_{2k} = e \mathbf{Q}^{2k}, \quad \tilde{\mathbf{L}}_{2k} = L \cdot \mathbf{Q}^{2(k-1)}. \quad (132)$$

Напомним, что эти последовательности ортогональны между собой и также последовательности функций  $\mathbf{M}_{2k+1}$ . Таким образом, ортогонализацию нужно проводить только внутри каждой из этих последовательностей. Это делается стандартным способом. Так, например,

$$\mathbf{K}_4 = \tilde{\mathbf{K}}_4 + A \mathbf{K}_2 + B e. \quad (133)$$

Для определения коэффициентов  $A$  и  $B$  имеем условия  $\langle \mathbf{K}_4 e \rangle_0 = \langle \mathbf{K}_4 \mathbf{K}_2 \rangle_0 = 0$ , что даёт

$$A = -\frac{\langle -\tilde{\mathbf{K}}_4 \mathbf{K}_2 \rangle_0}{\langle \mathbf{K}_2^2 \rangle_0}, \quad B = -\langle \tilde{\mathbf{K}}_4 e \rangle_0. \quad (134)$$

Точно так же производится и ортогонализация второй последовательности чётных функций. Выпишем для справок несколько первых базисных функций, полученных по указанной процедуре:

$$\begin{aligned}
\mathbf{M} = \mathbf{N}_1 = \mathbf{Q} \times \mathbf{e}, \quad \mathbf{N}_{k+1} \equiv \mathbf{Q} \times \mathbf{N}_k, \quad \mathbf{N}_0 = \mathbf{e}, & \quad \langle \mathbf{M}^2 \rangle_0 = 2\tilde{T}, \\
\mathbf{K} \equiv \mathbf{K}_2 = \tilde{\mathbf{K}}_2 - 3\tilde{T}\mathbf{e} = (\mathbf{Q}^2 - 3\tilde{T})\mathbf{e}, & \quad \langle \mathbf{K}^2 \rangle_0 = 6\tilde{T} \\
\mathbf{L} \equiv \mathbf{L}_2 = \mathbf{Q}(\mathbf{e}\mathbf{Q}) - \frac{1}{3}\mathbf{e}\mathbf{Q}^2, & \quad \langle \mathbf{L}^2 \rangle_0 = \frac{1}{3}10\tilde{T}^2 \\
\mathbf{M}_3 = \mathbf{N}_3 + 5\tilde{T}\mathbf{M} = (-\mathbf{Q}^2 + 5\tilde{T})\mathbf{M}, & \quad \langle \mathbf{M}_3^2 \rangle_0 = 20\tilde{T}^3, \\
\mathbf{K}_4 = \tilde{\mathbf{K}}_4 - 10\tilde{T}\mathbf{K}_2 - 15\tilde{T}^2\mathbf{e} = (\mathbf{Q}^4 - 10\tilde{T}\mathbf{Q}^2 + 15\tilde{T}^2)\mathbf{e}, & \quad \langle \mathbf{K}_4^2 \rangle_0 = 120\tilde{T}^4, \\
\mathbf{L}_4 = \tilde{\mathbf{L}}_4 - 7\tilde{T}\mathbf{L} = (\mathbf{Q}^2 - 7\tilde{T})\mathbf{L}, & \quad \langle \mathbf{L}_4^2 \rangle_0 = \frac{1}{3}140\tilde{T}^4, \\
\mathbf{M}_5 = \mathbf{N}_5 + 14\tilde{T}\mathbf{M}_3 - 35\tilde{T}^2\mathbf{M} = (\mathbf{Q}^4 - 14\tilde{T}\mathbf{Q}^2 + 35\tilde{T}^2)\mathbf{M}, & \quad \langle \mathbf{M}_5^2 \rangle_0 = 560\tilde{T}^5, \\
\mathbf{K}_6 = \tilde{\mathbf{K}}_6 - 21\tilde{T}\mathbf{K}_4 - 105\tilde{T}^2\mathbf{K}_2 - 105\tilde{T}^3\mathbf{e}, & \\
\mathbf{L}_6 = \tilde{\mathbf{L}}_6 - 18\tilde{T}\mathbf{L}_4 - 63\tilde{T}^2\mathbf{L}, & \\
\mathbf{M}_7 = \mathbf{N}_7 + 27\tilde{T}\mathbf{M}_5 - 189\tilde{T}^2\mathbf{M}_3 + 315\tilde{T}^3\mathbf{M}. & 
\end{aligned} \tag{135}$$

Таким образом, мы построили ортогональный функциональный базис, упрощающий запись цепочки моментных уравнений. Выше были получены первые два уравнения этой цепочки (см. (110) и (112)), причём во второе из них входит неортогонализированный чётный момент второго порядка. Приведём его к ортогональной форме, используя соотношения(135) между ортогональными и неортогональными функциями:

$$\langle \mathbf{Q} \times \mathbf{Q} \times \mathbf{e} \rangle = \langle \mathbf{N}_2 \rangle = \langle \mathbf{L}_2 - \frac{2}{3}\tilde{\mathbf{K}}_2 \rangle = \langle \mathbf{L}_2 - \frac{2}{3}(\mathbf{K}_2 + 3\tilde{T}\mathbf{e}) \rangle. \tag{136}$$

Подставим эту формулу в уравнение (112) и учтём, что  $\gamma_D = 2\tilde{T}\gamma_N = 2T / \zeta_N$ . В результате получим

$$(\partial_t + \tilde{\gamma} + \gamma_D)\langle \mathbf{M} \rangle = -\frac{2}{3}\gamma_H\mathbf{h} + \gamma_N\langle \mathbf{L}_2 - \frac{2}{3}\mathbf{K}_2 \rangle + \gamma_D\langle \mathbf{e} \rangle. \tag{137}$$

Для нахождения следующего уравнения цепочки удобно начать с уравнения для неортогонального момента второго порядка  $\mathbf{N}_2$ . Поскольку

$$\partial_t\langle \mathbf{N}_2 \rangle = \langle \dot{\mathbf{Q}} \times (\mathbf{Q} \times \mathbf{e}) + \mathbf{Q} \times (\dot{\mathbf{Q}} \times \mathbf{e}) + \mathbf{Q} \times (\mathbf{Q} \times \dot{\mathbf{e}}) \rangle, \text{ то, используя уравнения Ланжевена (105),}$$

найдем

$$\begin{aligned}
(\partial_t + 2\tilde{\gamma})\langle \mathbf{N}_2 \rangle = \gamma_H \langle \mathbf{Q} \times (\mathbf{Q} \times (\mathbf{e} \times (\mathbf{h} \times \mathbf{e}))) - \mathbf{e} \times (\mathbf{h} \times (\mathbf{Q} \times \mathbf{e})) - \mathbf{Q} \times (\mathbf{e} \times (\mathbf{h} \times \mathbf{e})) \rangle_0 \\
+ \gamma_N \langle \mathbf{Q} \times \mathbf{N}_2 \rangle + \hat{\mathbf{D}}.
\end{aligned} \tag{138}$$

Здесь диффузионная составляющая имеет вид

$$\hat{\mathbf{D}} = \langle \tilde{\mathbf{u}} \times (\mathbf{Q} \times \mathbf{e}) + \mathbf{Q} \times (\tilde{\mathbf{u}} \times \mathbf{e}) + \mathbf{Q} \times (\mathbf{Q} \times (\mathbf{u} \times \mathbf{e})) \rangle. \quad (139)$$

Согласно разработанной выше методике вычисляем эту величину:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{D}} &= \hat{I} \langle \tilde{\mathbf{u}} \times (\tilde{\mathbf{u}}' \times \mathbf{e}) + \tilde{\mathbf{u}} \times (\mathbf{Q} \times (\mathbf{u}' \times \mathbf{e}')) + \tilde{\mathbf{u}}' \times (\tilde{\mathbf{u}} \times \mathbf{e}) + \mathbf{Q} \times (\tilde{\mathbf{u}} \times (\mathbf{u}' \times \mathbf{e}')) \\ &\quad + \tilde{\mathbf{u}}' \times (\mathbf{Q} \times (\mathbf{u} \times \mathbf{e})) + \mathbf{Q} \times (\tilde{\mathbf{u}}' \times (\mathbf{u} \times \mathbf{e})) + \mathbf{Q} \times (\mathbf{Q} \times (\mathbf{u} \times (\mathbf{u}' \times \mathbf{e}')) \rangle \\ &= \hat{I} \langle 2 [\tilde{\mathbf{u}}' (\mathbf{e} \tilde{\mathbf{u}}) - \mathbf{e} (\tilde{\mathbf{u}} \tilde{\mathbf{u}}')] + 2 \tilde{\mathbf{u}} \times [\mathbf{u}' (\mathbf{e}' \mathbf{Q}) - \mathbf{e}' (\mathbf{u}' \mathbf{Q})] \\ &\quad + 2 \mathbf{Q} \times [\mathbf{u}' (\mathbf{e}' \tilde{\mathbf{u}}) - \mathbf{e}' (\tilde{\mathbf{u}} \mathbf{u}')] + \mathbf{Q} \times (\mathbf{Q} \times [\mathbf{u}' (\mathbf{e}' \mathbf{u}) - \mathbf{e}' (\mathbf{u} \mathbf{u}')] \rangle. \end{aligned} \quad (140)$$

Здесь сгруппированы слагаемые, дающие одинаковый результат при интегрировании и соответствующие двойные векторные произведения представлены в явном виде. Подставим в это выражение корреляционные функции случайных сил (106) и выполним интегрирование согласно определению (189). После простого расчёта коэффициента при  $\gamma_H$  и полученного результата для  $\hat{\mathbf{D}}$  составляющей, уравнения (139) для  $\langle \mathbf{N}_2 \rangle$  принимает вид

$$(\partial_t + 2\tilde{\gamma} + \gamma_D) \langle \mathbf{N}_2 \rangle = -\frac{4}{3} \tilde{T} \gamma_H + \gamma_N \langle \mathbf{N}_3 \rangle + 3\gamma_D \langle \mathbf{M}_1 \rangle - 2\gamma_D \left( 1 + \frac{1}{q} \right) \langle \mathbf{e} \rangle. \quad (141)$$

Преобразуем это уравнение к ортогональной форме. Согласно определению (123) имеем разложение

$$\mathbf{N}_2 \equiv \mathbf{Q} (\mathbf{e} \mathbf{Q}) - \mathbf{e} \mathbf{Q}^2 = \mathbf{L}_2 - \frac{2}{3} \mathbf{K}_2 - 2\tilde{T} \mathbf{e}. \quad (142)$$

Подставляя его в уравнение для  $\langle \mathbf{N}_2 \rangle$ , в правой части которого неортогональную функцию  $\mathbf{N}_3$  выразим через ортогональные  $\mathbf{M}_3$  и  $\mathbf{M}$  (см. (128)) и в результате имеем

$$(\partial_t + 2\tilde{\gamma} + \gamma_D) \langle \mathbf{L}_2 - \frac{2}{3} \mathbf{K}_2 \rangle = \frac{3}{2} \gamma_D \langle \mathbf{M}_1 \rangle + \gamma_N \langle \mathbf{M}_3 \rangle. \quad (143)$$

Для получения уравнений для каждого из двух чётных моментов не хватает ещё одного уравнения. Удобнее и проще находится уравнения для  $\langle \tilde{\mathbf{K}}_2 \rangle$ ; после стандартного перехода к ортогональным моментам получаем

$$(\partial_t + 2\tilde{\gamma} + \gamma_D) \langle \mathbf{K}_2 \rangle = -\gamma_D \langle \mathbf{M}_1 \rangle - \gamma_N \langle \mathbf{M}_3 \rangle. \quad (144)$$

Следующий шаг в построении цепочки моментных уравнений состоит в получении уравнения для  $\langle \mathbf{M}_3 \rangle$ , затем находим уравнения для  $\langle \mathbf{K}_4 \rangle$  и  $\langle \mathbf{L}_4 \rangle$  далее последовательно шаг за шагом удлиняем цепочку. Нами проведён расчёт уравнений для ортогональных моментов до шестого порядка включительно. Выпишем результат

$$\begin{aligned} (\partial_t + \Gamma_0) \langle e_z \rangle &= \frac{2}{3} \gamma_H + \gamma_N \langle \mathbf{M}_1 \rangle, \\ (\partial_t + \Gamma_1) \langle \mathbf{M}_1 \rangle &= -\frac{2}{3} \gamma_H + \gamma_N \langle L_2 - \frac{2}{3} \mathbf{K}_2 \rangle + \gamma_D \langle e_z \rangle, \\ (\partial_t + \Gamma_2) \langle \mathbf{K}_2 \rangle &= -\gamma_D \langle \mathbf{M}_1 \rangle - \gamma_N \langle \mathbf{M}_3 \rangle, \\ (\partial_t + \Gamma_2) \langle L_2 \rangle &= \frac{5}{6} \gamma_D \langle \mathbf{M}_1 \rangle + \frac{1}{3} \gamma_N \langle \mathbf{M}_3 \rangle, \\ (\partial_t + \Gamma_3) \langle \mathbf{M}_3 \rangle &= \gamma_D \langle L_2 - \frac{5}{3} \mathbf{K}_2 \rangle + \gamma_N \langle -L_4 + \frac{2}{3} \mathbf{K}_4 \rangle, \\ (\partial_t + \Gamma_4) \langle \mathbf{K}_4 \rangle &= 2\gamma_D \langle \mathbf{M}_3 \rangle + \gamma_N \langle \mathbf{M}_5 \rangle, \\ (\partial_t + \Gamma_4) \langle L_4 \rangle &= -\frac{7}{6} \gamma_D \langle \mathbf{M}_3 \rangle - \frac{1}{3} \gamma_N \langle \mathbf{M}_5 \rangle, \\ (\partial_t + \Gamma_5) \langle \mathbf{M}_5 \rangle &= \gamma_D \langle -2L_4 + \frac{7}{3} \mathbf{K}_4 \rangle + \gamma_N \langle L_6 - \frac{2}{3} \mathbf{K}_6 \rangle, \\ (\partial_t + \Gamma_6) \langle \mathbf{K}_6 \rangle &= -3\gamma_D \langle \mathbf{M}_5 \rangle - \gamma_N \langle \mathbf{M}_7 \rangle, \\ (\partial_t + \Gamma_6) \langle L_6 \rangle &= \frac{3}{2} \gamma_D \langle \mathbf{M}_5 \rangle + \frac{1}{3} \gamma_N \langle \mathbf{M}_7 \rangle, \\ \Gamma_n &\equiv \gamma_D + n\tilde{\gamma} = \gamma_D + n(\gamma_M + \gamma_N). \end{aligned} \quad (145)$$

Здесь приведены проекции соответствующих уравнений на направление зондирующего поля  $\mathbf{h} = (0, 0, 1)$ , но индекс компоненты опущен с тем, чтобы не загромождать запись.

Для выявления структуры полученной цепочки уравнений запишем её в матричной форме. Опять будем искать отклик на гармонической сигнал с частотой  $\omega$ , а соответствующие компоненты линейного отклика обозначим теми же буквами, опуская для краткости индекс  $\omega$ . Для удобства последующих численных расчётов обезразмерим эти уравнения, умножив их на дебаевское время  $\tau_D = \zeta_N / 2T$ . Тогда система уравнений (145) принимает вид матричного уравнения

$$A_{ij}x_j = y_i, \quad (146)$$

В этом уравнении вектор искоемых компонент отклика и вектор вынуждающей силы определены следующим образом (знак Т указывает на транспонирование):

$$\begin{aligned} x_j^T &= (e, M, K_2, L_2, M_3, K_4, L_4, M_5, K_6, L_6, \dots), \\ y_j^T &= \frac{\xi}{3}(1, -1, 0, 0, \dots, 0, \dots). \end{aligned} \quad (147)$$

С учётом обезразмеривания параметров

$$\begin{aligned} g_n &\equiv \Gamma_n \tau_D - i\omega \tau_D = 1 + \frac{1}{2}n\alpha\beta - i\omega \tau_D, \quad \beta = \kappa_M / T = 1/\tilde{T}, \\ \gamma_N \tau_D &= \kappa_M / 2T = \frac{1}{2}\beta, \end{aligned} \quad (148)$$

матрица  $A$  принимает вид

$$\left( \begin{array}{cccccccccccc} g_0 & -\frac{1}{2}\beta & & & & & & & & & & & & \\ -1 & g_1 & \frac{1}{3}\beta & -\frac{1}{2}\beta & & & & & & & & & & 0 \\ & 1 & g_2 & 0 & \frac{1}{2}\beta & & & & & & & & & \\ & -\frac{5}{6} & 0 & g_2 & -\frac{1}{6}\beta & & & & & & & & & \\ & & \frac{5}{3} & -1 & g_3 & -\frac{1}{3}\beta & \frac{1}{2}\beta & & & & & & & \\ & & & & -2 & g_4 & 0 & -\frac{1}{2}\beta & & & & & & \\ & & & & \frac{1}{6} & 0 & g_4 & \frac{1}{6}\beta & & & & & & \\ & & & & & -\frac{7}{3} & 2 & g_5 & \frac{1}{3}\beta & -\frac{1}{2}\beta & & & & \\ & & & & & & & 3 & g_6 & 0 & \frac{1}{2}\beta & & & \\ 0 & & & & & & & -\frac{1}{6} & 0 & g_6 & -\frac{1}{6}\beta & & & \\ & & & & & & & & \frac{1}{3} & -3 & g_7 & & & \end{array} \right) \quad (149)$$

Хорошо видно, что полученная матрица имеет простую почти ленточную структуру, причём при такой форме записи легко угадывается алгоритм продолжения матрицы до любого желаемого ранга.

Запишем полученную систему в виде пятичленного рекуррентного соотношения

$$C_n^- x_{n-2} + B_n^- x_{n-1} + A_n x_n + B_n^+ x_{n+1} + C_n^+ x_{n+2} = f_n. \quad (150)$$

Решением ищем с помощью метода прогонки (см., например, [30]). Вводя прогоночные коэффициенты и свободный член согласно определению

$$x_n \equiv S_n x_{n-1} + P_n x_{n-2} + a_n, \quad (151)$$

получаем

$$\begin{aligned} x_{n+1} &= S_{n+1} x_n + P_{n+1} x_{n-1} + a_{n+1}, \\ x_{n+2} &= S_{n+2} x_{n+1} + P_{n+2} x_n + a_{n+2} \\ &= (S_{n+2} S_{n+1} + P_{n+2}) x_n + S_{n+2} P_{n+1} x_{n-1} + a_{n+2} + S_{n+2} a_{n+1}. \end{aligned} \quad (152)$$

Подставляя эти выражения в исходное уравнение, получим трёхчленное соотношение.

Сравнивая его с определением (151) параметров прогонки  $(S, P)$ , находим

$$\begin{aligned} P_n &= -C_n^- / Z_n, \quad Z_n = A_n + B_n^+ S_{n+1} + C_n^+ (S_{n+2} S_{n+1} + P_{n+2}), \\ S_n &= -(B_n^- + B_n^+ P_{n+1} + C_n^+ S_{n+2} P_{n+1}) / Z_n, \\ a_n &= [f_n - B_n^+ a_{n+1} - C_n^+ (S_{n+2} a_{n+1} + a_{n+2})] / Z_n. \end{aligned} \quad (153)$$

Из приведённого выше табличного вида матрицы  $A$  хорошо видно, что коэффициенты рекуррентного уравнения можно представить в виде векторов

$$\begin{aligned} A &= (g_0, g_1, g_2, g_2, g_3, g_4, g_4, g_5, g_6, g_6, \dots); \\ B^- &= (0, -1, 1, 0, -1, -2, 0, 2, 3, 0, -3, -4, 0, 4, 5, \dots); \\ C^- &= (0, 0, 0, -\frac{5}{6}, \frac{5}{3}, 0, \frac{7}{6}, -\frac{7}{3}, 0, -\frac{9}{6}, \frac{9}{3}, 0, \frac{11}{6}, -\frac{11}{3}, \dots); \\ C^+ &= \frac{1}{2} \beta (0, -1, 1, 0, 1, -1, 0, -1, 1, 0, 1, -1, 0, -1, 1, 0, 1, -1, 0, \dots); \\ B^+ &= \frac{1}{6} \beta (-3, 2, 0, -1, -2, 0, 1, 2, 0, -1, -2, 0, 1, 2, 0, \dots); \\ f &= \frac{1}{3} \xi (1, -1, 0, 0, \dots, 0, \dots). \end{aligned} \quad (154)$$

Найдём динамическую намагниченность системы. Для этого выпишем первое уравнение полученной цепочки

$$g_0 x_1 - \frac{1}{2} \beta x_2 = \frac{1}{3} \xi. \quad (155)$$

Согласно определению прогоночных коэффициентов (151) имеем

$$x_2 = S_2 x_1 + a_2, \quad (156)$$

где свободный член, находится по формуле (153), что даёт  $a_2 = -\xi/3Z_2$ . Подставляя эти соотношения в уравнение (155), получаем простой результат

$$x_1 = \langle e_z \rangle_\omega = \langle (\mathbf{e}\mathbf{h}) \rangle_\omega = \frac{1}{3} \xi \left( 1 - \frac{\beta}{2Z_2} \right) \left( 1 - i\omega\tau_D - \frac{\beta}{2} S_2 \right)^{-1}. \quad (157)$$

Таким образом, для расчёта восприимчивости, определяемой формулой (179):

$$M_\omega = n\mu \langle \cos \theta \rangle_\omega = \chi(\omega) H_\omega, \quad (158)$$

получаем простое выражение

$$\frac{\chi(\omega)}{\chi_0} = \frac{1 - \frac{1}{2}\beta/Z_2}{1 - i\omega\tau_D - \frac{1}{2}\beta S_2}, \quad \chi_0 = \frac{n\mu^2}{3T}. \quad (159)$$

Входящие сюда безразмерные величины  $S_2$  и  $Z_2$  определяются рекуррентными соотношениями (153), начальными условиями для которых будут

$$S_N = 0, \quad P_N = 0. \quad (160)$$

С помощью расчётного параметра  $N$  легко контролировать точность вычислений. Как уже отмечалось ранее, эти условия означают естественное уменьшение амплитуды моментов по мере роста их номера. Результаты расчёта, выполненные по этому алгоритму, представлены на рисунках.

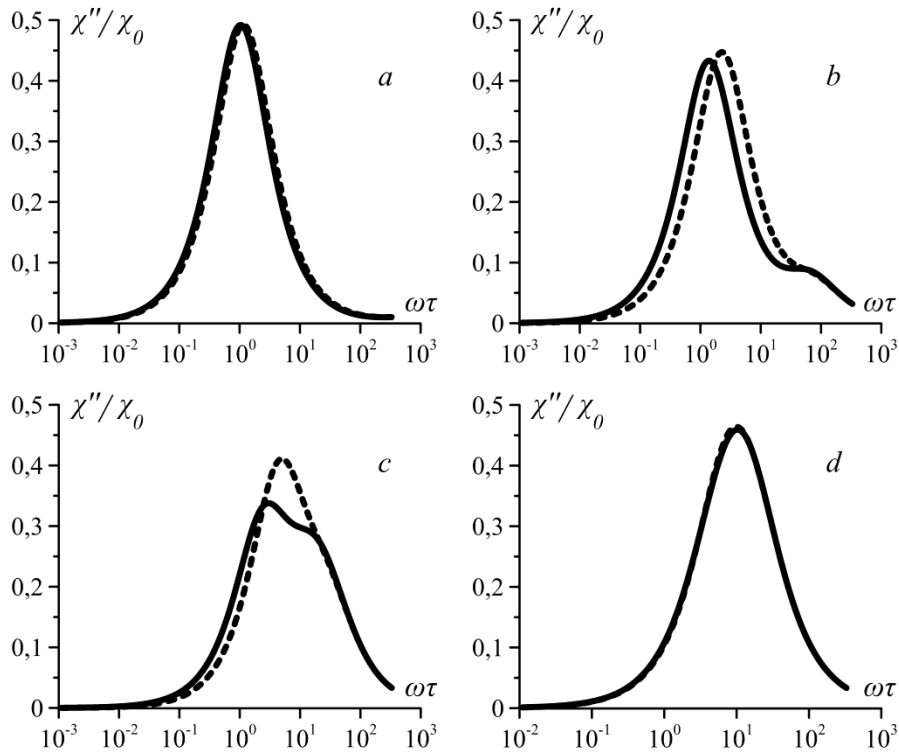


Рис. 13. Частотная зависимость мнимой части динамической восприимчивости ансамбля частиц, участвующих в трёхмерном ориентационном броуновском движении;  $q=10$ ; сплошные линии – расчёт по формуле (159), штриховые – двухмоментная аппроксимация системы уравнений (145) ( $M_2=0$ ); безразмерная температура  $T/\kappa_M = 0.01$  (a), 0.1 (b), 0.5 (c), 3 (d); масштаб времени  $\tau = \tau_D(1+q)$ .

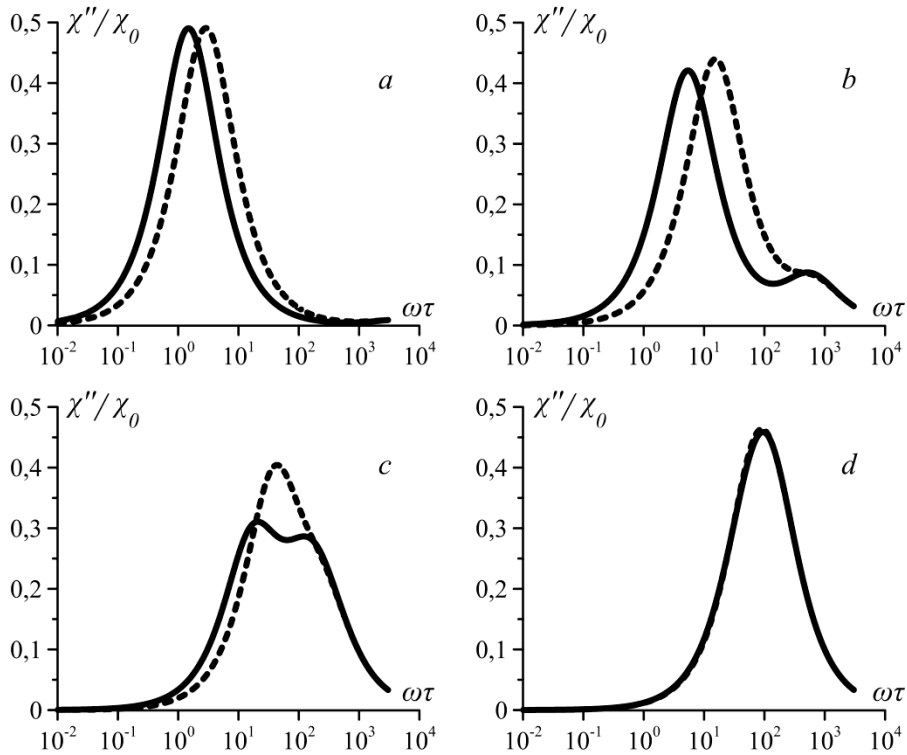


Рис. 14. Частотная зависимость мнимой части динамической восприимчивости ансамбля частиц, участвующих в трёхмерном ориентационном броуновском движении;  $q=100$ ; сплошные линии – расчёт по формуле (159), штриховые – двухмоментная аппроксимация системы уравнений (145) ( $M_2=0$ ); безразмерная температура  $T/\kappa_M = 0.01$  (a), 0.1 (b), 0.5 (c), 3 (d).



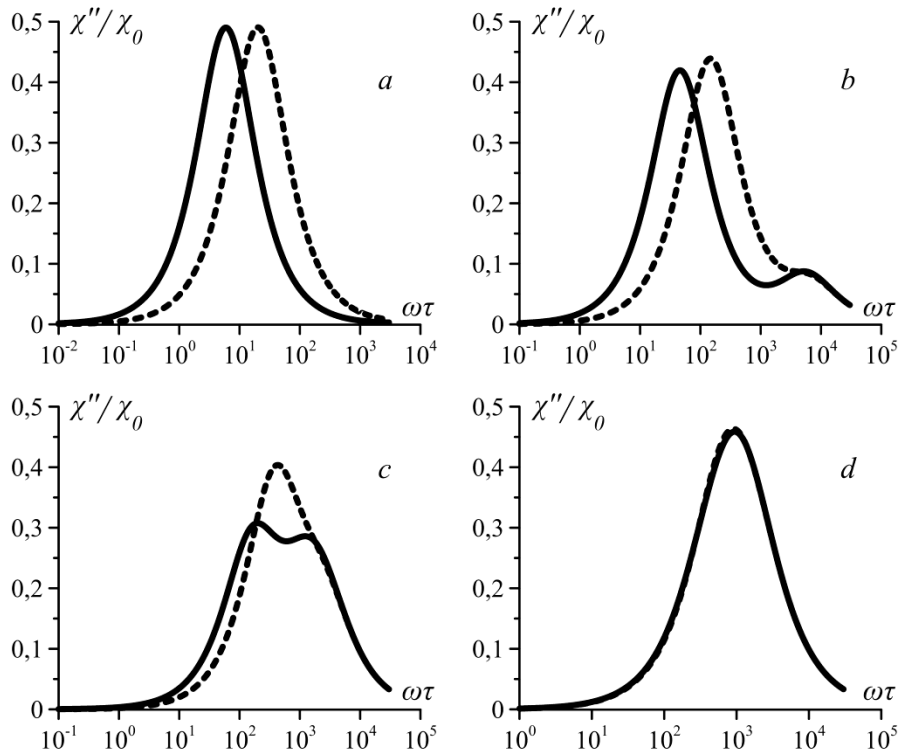


Рис. 15. Частотная зависимость мнимой части динамической восприимчивости ансамбля частиц, участвующих в трёхмерном ориентационном броуновском движении;  $q = 1000$ ; сплошные линии – расчёт по формуле (159), штриховые – двухмоментная аппроксимация системы уравнений (145) ( $M_2 = 0$ ); безразмерная температура  $T / \kappa_M = 0.01$  (a), 0.1 (b), 0.5 (c), 3 (d).

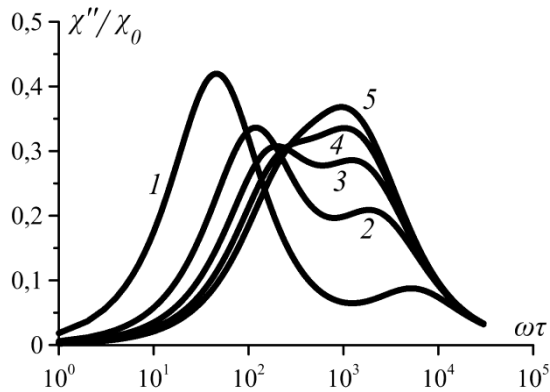


Рис. 16. Рассчитанная по формуле (159) частотная зависимость мнимой части динамической восприимчивости ансамбля частиц, участвующих в трёхмерном ориентационном броуновском движении;  $q = 1000$ , безразмерная температура  $T / \kappa_M = 0.1$  (1), 0.3 (2), 0.5 (3), 0.7 (4), 0.9 (5).

Как и предполагалось, динамическая восприимчивость ансамбля магнитных диполей, взвешенных в жидкости Джефриса и имеющих полный набор ориентационных степеней свободы, подобна той же характеристике ансамбля ротаторов, ориентационное пространство которых исчерпывается одним (полярным) углом. Из имеющихся различий отметим

температурный эффект. Как видно из сравнения рисунков 12 и 16, для ротаторов влияние температуры на спектр восприимчивости выражено гораздо сильнее. Так, высокотемпературный предел, где доминирует быстрая диффузия, наступает уже при  $T \geq 2\kappa_M$ , а низкочастотная асимптотика — при  $T < 0.1 \kappa_M$ . В случае полного ориентационного движения диполей высокотемпературное приближение хорошо работает при относительно невысоких температурах  $T \geq 3\kappa_M$ . Однако низкотемпературный предел, где доминирует медленная диффузия, реализуется лишь при температурах  $T < 0.01\kappa_M$ , то есть на порядок ниже, чем в случае ротаторов.

Отметим, что при умеренных температурах форма линий поглощения заметно изменяется по сравнению со случаем ансамбля ротаторов — сравни рисунки 12 и 16. Теперь низкочастотный пик, обусловленный медленной диффузией, не имеет фиксированного по частоте положения, а наоборот, заметно смещается навстречу высокочастотному максимуму, уменьшаясь по амплитуде по мере роста температуры. Высокочастотный пик, также как в модели ротаторов, смещается по частоте влево, увеличиваясь по амплитуде с ростом температуры. В результате такого взаимного сближения двух пиков линии поглощения представляют собой ассиметричные кривые, которые даже при наличии двух максимумов не имеют глубокого минимума между ними, как это было в ансамбле ротаторов.

## 9. Заключение

Представлена феноменологическая теория броуновского движения в жидкостях со сложной реологией. Свойства среды, окружающей частицу, моделируется с помощью стандартных элементов макроскопической реологии: пружин и демпферов. Эти элементы могут быть размещены в любом сочетании при условии, что среда сохраняет текучесть. Выполнен анализ возможных многоэлементных реологических схем и показано, что всё их разнообразие может быть сведено к нескольким простым шаблонам, из которых главным является модель Джефриса.

Для частицы, погружённой в такую вязкоупругую жидкость, выведена система уравнений Ланжевена и на её основании построены кинетические (диффузионные) уравнения. Анализ временной зависимости среднеквадратичного смещения (СКС) приводит к заключению что «чисто» максвелловская схема фундаментально непригодна для моделирования термофлуктуационного движения частицы.

Модель Джефриса свободна от этого недостатка, добавление лишь одного вязкого элемента (демпфера) регуляризует задачу и приводит к физически вполне разумным

результатам. В частности, она даёт выражение, которое предсказывает два режима диффузии (быстрый и медленный) и их кроссовер (динамический конфайнмент). Наличие всех этих особенностей хорошо согласуется с результатами измерений СКС в мицеллярных растворах типа «живых полимеров».

Решены некоторые задачи, относящиеся к области активной микрореологии — изучению свойств сложных жидкостей при помощи внедрённых в них микрочастиц, приводимых в движение внешним полем. А именно, рассмотрена вынужденная вращательная диффузия в разбавленном ансамбле дипольных частиц в жидкости Джеффриса, и рассчитана динамическая магнитная восприимчивость такой системы. Сформулированы условия, при которых должны наблюдаться различные режимы диффузии и их кроссовер; показано, как каждый из этих процессов отражается на форме низкочастотного магнитного спектра системы.

Магнитную восприимчивость ансамбля частиц, дипольные моменты которых могут вращаться только в одной плоскости, относительно легко получить аналитически. Решение той же проблемы, но для частиц, имеющих полную ориентационную свободу — оно получено впервые — оказалось гораздо более трудоёмким. Выполнено сопоставление восприимчивостей, предполагающих плоское и пространственное вращение. Подтверждено качественное сходство результаты, но количественно различия оказались существенными. Это важный вывод, поскольку решение, соответствующее пространственному вращению, должно лучше отражать реальную ситуацию.

Отметим, наконец, что вынужденное вращательное движение магнитных микро- и наночастиц, происходящее на термофлуктуационном фоне, представляет большой интерес в связи с развитием магнитной гипертермии. Этот термин обозначает локальный нагрев или механическое возбуждение живой ткани посредством внедрённых в неё магнитных частиц, возбуждаемых переменным полем. Сейчас гипертермия из лабораторной методики трансформируется в высокотехнологичный метод наномедицины. По физиологическим соображениям в гипертермии используются переменные магнитные поля малой амплитуды, и локальный нагрев принято оценивать выражением  $\omega\chi''(\omega)$ , которое определяет мощность поглощения, обусловленную наличием частиц. Этим обусловлена востребованность теории динамической магнитной восприимчивости частиц, внедрённых в цитозоль или адсорбированных на поверхности клеток. К настоящему времени имеется значительное количество моделей  $\chi''$ , которые описывают внутреннее поглощение в частицах. В то же время, весьма мало известно о связи между поглощённой энергией и реологией среды, в которой вращается частица. Обычно в модельных расчётах матрица трактуется очень

просто: она считается либо линейно вязкой жидкостью, либо твёрдым телом. Очевидно, что реология ни одной из указанных сред ни в коей мере не похожа на свойства живой ткани. С учётом этого обстоятельства мы полагаем, что наша работа по моделированию  $\chi(\omega)$  в вязкоупругой среде является полезным шагом в нужном направлении.

## 10. Приложение I. Расчёт динамической восприимчивости из кинетического уравнения

Формула (95) получена с помощью теории линейного отклика и определяет динамическую восприимчивости системы плоских ротаторов-диполей в вязкоупругой жидкости. В двумерном случае и в отсутствие постоянного поля расчёт дипольной корреляционной функции оказывается достаточно простым. Однако в более сложных условиях, например, при наличии подмагничивающего поля или при рассмотрении трёхмерного (неплоского) вращения применение теории линейного отклика является далеко не самым удобным способом расчёта. На наш взгляд, гораздо лучше подходит метод моментов (см., например, [18]), позволяющий решать широкий круг достаточно сложных задач. В этом разделе мы покажем, как получить моментную систему, используя кинетическое уравнение (УФП).

Запишем уравнения Ланжевена для безынерционного одномерного поступательного движения частицы в жидкости Джеффриса при наличии внешнего потенциала. Эта система имеет вид

$$\begin{cases} \dot{x} = \frac{1}{\zeta_N} \left[ - \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right) + Q + y_N(t) \right], \\ \dot{Q} = -\tilde{\gamma} Q + \gamma_N \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right) + \kappa_M \left[ \frac{y_M(t)}{\zeta_M} - \frac{y_N(t)}{\zeta_N} \right], \\ \langle y_\alpha(t) y_\beta(t+\tau) \rangle = 2\delta_{\alpha\beta} T \zeta_\alpha \delta(\tau), \quad \alpha, \beta = N, M; \end{cases} \quad (161)$$

где  $\gamma_N \equiv 1/\tau_N = \kappa_M / \zeta_N$  и  $\tilde{\gamma} \equiv \gamma_N + \gamma_M = \gamma_M (1+q)$ . Как видно, уравнения (161) отличаются от (63) только наличием потенциальных слагаемых, то есть внешних сил. Применяя к (161) подробно изложенную выше методику вывода кинетического уравнения, находим, что одночастичная функция распределения  $W = W(x, Q, t)$  должна удовлетворять уравнению

$$\begin{aligned} \partial_t W + \frac{1}{\zeta_N} \frac{\partial}{\partial x} \left( Q + T \kappa_M \frac{\partial}{\partial Q} \right) W + \gamma_N \frac{\partial}{\partial Q} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right) + T \frac{\partial}{\partial x} \right] W = \\ = \frac{1}{\zeta_N} \frac{\partial}{\partial x} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right) + T \frac{\partial}{\partial x} \right] W + \tilde{\gamma} \frac{\partial}{\partial Q} \left( Q + T \kappa_M \frac{\partial}{\partial Q} \right) W. \end{aligned} \quad (162)$$

Как и должно быть, см. (60), равновесным решением (162) является обобщённое распределение Больцмана

$$W_0(x, Q) \sim \exp \left[ -\frac{1}{T} \left( U(x) + \frac{Q^2}{2\kappa_m} \right) \right]. \quad (163)$$

Формула (163) показывает, в частности, что в равновесии фазовые переменные  $x$  и  $Q$  являются статистически независимыми.

В разделе 4 было показано, что переход от одномерного поступательного движения к одномерному вращательному сводится к простой замене пространственной координаты  $x$  на угловую переменную  $\theta$ . Потенциал в преобразованном уравнении (162) — это энергия магнитного момента (диполя)  $\mu$  частицы, направленного под углом  $\theta$  к приложенному полю  $H$ , то есть

$$U = -\mu H \cos \theta. \quad (164)$$

Среднее значение любой величины, зависящей от фазовых переменных системы, вычисляется согласно

$$\langle \psi(x, Q) \rangle = \int dx \int dQ W(x, Q, t) \psi(x, Q), \quad (165)$$

где интегрирование производится по всей области изменения соответствующих переменных. Для плоского вращения  $0 < \theta < 2\pi$ ,  $-\infty < Q < +\infty$ , причём по углу выполняются циклические граничные условия:  $W(0, Q) = W(2\pi, Q)$ .

Умножив уравнение (162), где произведена замена  $x \rightarrow \theta$ , на некоторую функцию  $\psi(\theta, Q)$ , выполним его почленное интегрирование по всему фазовому пространству системы. Интегрируя по частям и учитывая цикличность функции распределения по углу и однородность граничных условий  $W(\theta, \pm\infty) = 0$  по переменной  $Q$ , находим

$$\begin{aligned} \partial_t \langle \psi \rangle - \frac{1}{\zeta_N} \left\langle Q \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right\rangle + \frac{2T\kappa_M}{\zeta_N} \left\langle \frac{\partial^2 \psi}{\partial Q \partial \theta} \right\rangle - \gamma_N \left\langle \left( \frac{\partial U}{\partial \theta} \right) \frac{\partial \psi}{\partial Q} \right\rangle = \\ = -\frac{1}{\zeta_N} \left\langle \left( \frac{\partial U}{\partial \theta} \right) \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right\rangle + \frac{T}{\zeta_N} \left\langle \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} \right\rangle - \tilde{\gamma} \left\langle Q \frac{\partial \psi}{\partial Q} \right\rangle + \tilde{\gamma} T \kappa_M \left\langle \frac{\partial^2 \psi}{\partial Q^2} \right\rangle. \end{aligned} \quad (166)$$

Это уравнение удобно записать в безразмерных переменных. Выберем в качестве масштаба времени  $\tau_D = \zeta_N / T$  при  $t' = t / \tau_D$ , а безразмерную силу запаздывающего трения определим как

$$z = Q / \sqrt{2T\kappa_M}. \quad (167)$$

После перегруппировки слагаемых и указанного обезразмеривания уравнение для средних принимает вид

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t'} \langle \psi \rangle - \left\langle \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} \right\rangle + \alpha \beta \left[ \left\langle z \frac{\partial \psi}{\partial z} \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right\rangle \right] + \sqrt{2\beta} \left\langle \left( \frac{\partial}{\partial z} - z \right) \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right\rangle = \\ & = \xi \left\langle \sin \theta \left( \sqrt{\frac{\beta}{2}} \frac{\partial}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \psi \right\rangle; \end{aligned} \quad (168)$$

здесь  $\alpha \equiv 1 + 1/q$ ,  $\beta \equiv \kappa_M / T$  — обратная температура,  $\xi = \mu H / T$  — безразмерное магнитное поле. Для расчёта восприимчивости системы в направлении приложенного поля следует найти  $\langle \cos \theta \rangle$ , то есть положить в (168)  $\psi = \cos \theta$ . Наличие дифференциального оператора

$$\hat{Z} = \left( z \frac{\partial}{\partial z} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

в левой части уравнения (168), а также вид равновесного распределения  $W_0 \sim \exp(-z^2)$ , указывают на то, что в качестве функционального базиса для моментов удобно выбрать комбинации

$$\psi_n(\theta, z) = H_n(z) (\cos \theta \cdot \delta_{n,2k} + \sin \theta \cdot \delta_{n,2k+1}), \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (169)$$

Здесь  $H_n(z)$  — полиномы Эрмита [42], являющиеся собственными функциями оператора  $\hat{Z}$  и ортогональные на действительной оси  $-\infty < z < +\infty$  с весовой функцией  $\exp(-z^2)$ . Поскольку искомая (линейная) восприимчивость не зависит от величины зондирующего поля  $H$ , то в правой части уравнения (168) усреднение следует выполнять с равновесной

функцией распределения  $W_0 \propto \exp(-z^2)$ . Для получения цепочки моментных уравнений используем известные соотношения для полиномов Эрмита [42]:

$$\begin{aligned} \left( z \frac{d}{dz} - \frac{1}{2} \frac{d^2}{dz^2} \right) H_n(z) &= n H_n(z), \quad z H_n = \frac{1}{2} (H_{n+1} + 2n H_{n-1}), \\ \frac{d}{dz} H_n &= 2n H_{n-1}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{-z^2} H_n H_m = 2^n n! \sqrt{\pi} \delta_{nm}, \\ H_n &= (-1)^n e^{z^2} \frac{d^n}{dz^n} e^{-z^2}, \quad H_0 = 1, \quad H_1 = 2z, \quad H_2 = 4z^2 - 2, \dots \end{aligned} \quad (170)$$

С помощью этих формул находим искомую систему уравнений для моментов  $M_n = \langle \psi_n \rangle$ :

$$\begin{aligned} (\partial_{t'} + 1) M_0 + \sqrt{\frac{1}{2} \beta} M_1 &= \frac{1}{2} \xi; \\ (\partial_{t'} + 1 + \alpha \beta) M_1 + \sqrt{2 \beta} M_0 - \sqrt{\frac{1}{2} \beta} M_2 &= \sqrt{\frac{1}{2} \beta} \xi; \\ \dots & \\ (\partial_{t'} + \Gamma_k) M_k + (-1)^k \left( \sqrt{\frac{1}{2} \beta} M_{k+1} - k \sqrt{2 \beta} M_{k-1} \right) &= 0, \\ \Gamma_k = 1 + \alpha \beta k, \quad k = 2, 3, \dots, \quad t' = t / \tau_D. & \end{aligned} \quad (171)$$

Линейный отклик на гармоническое возбуждение  $\xi_t = \xi_\omega \exp(-i\omega t)$  имеет ту же частоту, поэтому система дифференциальных уравнений (171) превращается в алгебраическую с очевидной заменой  $\partial_{t'} \rightarrow -i\omega \tau_D$ . Её решение удобно разбить на два шага. Сначала находится решение однородной части ( $k \geq 2$ ), а затем на его основе с помощью двух первых уравнений определяется искомая величина  $\langle \cos \theta \rangle_\omega = M_0(\omega)$ . Однородная часть моментной системы имеет вид трёхмерного рекуррентного соотношения:

$$\begin{aligned} B_k^- M_{k-1} + A_k M_k + B_k^+ M_{k+1} &= 0, \\ A_k = \Gamma_k - i\omega \tau_D, \quad B_k^+ &= (-1)^k \sqrt{\frac{\beta}{2}}, \quad B_k^- = (-1)^{k+1} k \sqrt{2 \beta}. \end{aligned} \quad (172)$$

Для прогоночного коэффициента  $S_k$ , определяемого соотношением

$$M_k = S_k M_{k-1}, \quad (173)$$

это трёхчленное уравнение даёт рекуррентную формулу

$$S_k = -\frac{B_k^-}{A_k + B_k^+ S_{k+1}} = \frac{(-1)^k k \sqrt{2\beta}}{\tilde{\Gamma}_k + (-1)^k \sqrt{\frac{\beta}{2}} S_{k+1}} = \frac{(-1)^k k \sqrt{2\beta}}{\tilde{\Gamma}_k + \frac{\beta(k+1)}{\tilde{\Gamma}_{k+1} + \frac{\beta(k+2)}{\tilde{\Gamma}_{k+2} + \dots}}}, \quad \tilde{\Gamma}_k = \Gamma_k - i\omega\tau_D. \quad (174)$$

Полученную таким образом бесконечную дробь можно оборвать на некотором шаге  $N$ , пользуясь тем обстоятельством, что по мере роста номера абсолютные величины моментов уменьшаются. Таким образом, параметр  $N$ , определяющий количество используемых моментных уравнений («глубину» прогонки), задаёт точность вычислений.

С помощью прогоночного коэффициента  $S_2$

$$S_2 = \frac{2\sqrt{\beta}}{\tilde{\Gamma}_2 - \frac{3\beta}{\tilde{\Gamma}_3 - \dots}}, \quad (175)$$

исключаем из второго уравнения системы (171) второй момент и получаем в результате простую систему уравнений

$$\begin{aligned} \tilde{\Gamma}_0 M_0 + \sqrt{\frac{1}{2}\beta} M_1 &= \frac{1}{2} \xi, \\ (\tilde{\Gamma}_1 - \sqrt{\frac{1}{2}\beta} S_2) M_1 + \sqrt{2\beta} M_0 &= \sqrt{\frac{1}{2}\beta} \xi, \end{aligned} \quad (176)$$

решение которой представим в виде

$$M_0 \equiv \langle \cos \theta \rangle_\omega = \frac{\xi}{2} \frac{1}{1 - \frac{i\omega\tau_D}{1 - S_1}}, \quad S_1 = \frac{\beta}{\tilde{\Gamma}_1 - \frac{2\beta}{\tilde{\Gamma}_2 - \frac{3\beta}{\tilde{\Gamma}_3 - \dots}}}. \quad (177)$$

Построенная таким способом бесконечная дробь удобна для использования в численных расчётах. Легко видеть, что она определяется простым рекуррентным соотношением

$$S_k = \frac{k\beta}{\tilde{\Gamma}_k - S_{k+1}}, \quad S_N = 0. \quad (178)$$

Намагниченность системы невзаимодействующих частиц в линейном приближении есть

$$M_\omega = n\mu \langle \cos \theta \rangle_\omega = \chi(\omega) H_\omega, \quad (179)$$



где динамическая восприимчивость, согласно найденному выше решению (177), имеет вид

$$\frac{\chi(\omega)}{\chi_0} = \frac{2}{\xi} M_0 = \frac{1}{1 - \frac{i\omega\tau_D}{1 - S_1}}, \quad \chi_0 = \frac{n\mu^2}{2T}. \quad (180)$$

Примечательно, что выражения (180) и (98), которые определяют одну и ту же физическую величину, радикально отличаются по форме записи. Однако это различие лишь внешнее: как показывает расчёт, при любых значениях материальных параметров формулы (98) и (180) дают совпадающие результаты с любой наперёд заданной точностью. Причём для достижения погрешности  $\sim 10^{-3}$  оказывается вполне достаточно  $5 \div 7$  уравнений системы (171).

Общее выражение для восприимчивости (180) позволяет легко получить правильную асимптотику в предельных случаях большой ( $\beta \rightarrow \infty$ ) и малой ( $\beta \rightarrow 0$ ) динамической упругости среды-носителя. Так, в случае малой упругости,  $S_1 \approx \beta \rightarrow 0$ , и из (180) сразу получаем

$$\left. \frac{\chi(\omega)}{\chi_0} \right|_{\beta \rightarrow 0} \approx \frac{1}{1 - i\omega\tau_D}, \quad \tau_D = \frac{\zeta_N}{T}, \quad (181)$$

откуда видно, что в пределе малой упругости практически всю релаксацию обеспечивает механизм быстрой диффузии. В другом пределе — большая упругость ( $\beta \rightarrow \infty$ ) — из рекуррентной формулы (180) имеем

$$S_1 \Big|_{\beta \rightarrow \infty} \cong \frac{\beta}{\tilde{\Gamma}_1} = \frac{\beta}{(1 - i\omega\tau_D + \alpha\beta)} \approx \frac{1}{\alpha} = \frac{q}{1 + q}. \quad (182)$$

этого выражения в (180) снова приводит к дебаевской форме восприимчивости, но уже с другим, в  $q$  раз большим, временем релаксации, что и означает преобладание механизма медленной диффузии.

Итак, метод моментов, как и следовало ожидать, при расчёте восприимчивости даёт те же результаты, что и теория линейного отклика. В этом разделе был использован метод вывода цепочки моментных уравнений с помощью кинетического уравнения (УФП). Однако, эту же цепочку можно получить непосредственно из исходных уравнений Ланжевена, минуя УФП. Именно такому способу вывода моментных уравнений посвящено Приложение II;

а в разделе 8 именно он позволил найти восприимчивость системы жёстких диполей в жидкости Джеффриса при их трёхмерном вращательном движении. Скорее всего, и другие, более сложные в математическом отношении задачи, например, учёт влияния постоянного поля смещения на восприимчивость, расчёт двойного лучепреломления коллоида и т.п., могут быть изучены этим методом.

## 11. Приложение II. Расчёт восприимчивости системы плоских ротаторов методом моментов

Замена  $x \rightarrow \theta$  в уравнении (161) и подстановка туда дипольного потенциала (164) дают систему уравнений Ланжевена в безынерционном приближении для одномерного ориентационного движения в виде

$$\begin{cases} \dot{\theta} = \frac{1}{\zeta_N} [-\mu H \sin \theta + Q + y_N(t)], \\ \dot{Q} = -\tilde{\gamma} Q + \kappa_M \gamma_H \sin \theta + \kappa_M \left[ \frac{y_M(t)}{\zeta_M} - \frac{y_N(t)}{\zeta_N} \right], \end{cases} \quad \gamma_H \equiv \frac{\mu H}{\zeta_N}. \quad (183)$$

Преобразуем её, вводя безразмерную силу запаздывающего трения и новые случайные силы:

$$\begin{cases} \dot{\theta} = -\gamma_H \sin \theta + \gamma_N \tilde{Q} + u(t), \\ \dot{\tilde{Q}} = -\tilde{\gamma} \tilde{Q} + \gamma_H \sin \theta + \tilde{u}(t); \end{cases} \quad (184)$$

здесь

$$\tilde{Q} \equiv \frac{Q}{\kappa_M}, \quad \tilde{\gamma} \equiv \kappa_M \left( \frac{1}{\zeta_M} + \frac{1}{\zeta_N} \right), \quad u \equiv \frac{y_N(t)}{\zeta_N}, \quad \tilde{u} \equiv \frac{y_M}{\zeta_M} - \frac{y_N}{\zeta_N} \quad (185)$$

и

$$\begin{aligned} \langle u(t)u(t+\tau) \rangle &= (2T / \zeta_N) \delta(\tau), \\ \langle u(t)\tilde{u}(t+\tau) \rangle &= -(2T / \zeta_N) \delta(\tau), \\ \langle \tilde{u}(t)\tilde{u}(t+\tau) \rangle &= 2T(1/\zeta_N + 1/\zeta_M) \delta(\tau). \end{aligned} \quad (186)$$

Далее для упрощения обозначений знак тильда у переменной  $Q$  опустим.

Чтобы получить моментные уравнения, воспользуемся эргодичностью изучаемой системы. Напомним, что угловые скобки означают не только усреднение по статистическому

ансамблю с функцией распределения, но также эквивалентное ему усреднение по сглаженным по времени траекториям частиц системы, т.е.

$$\langle f(\theta_\alpha, Q_\alpha) \rangle = \lim_{\tau \rightarrow 0} \int_{t-\tau}^t \frac{dt'}{\tau} \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N f(\theta_\alpha, Q_\alpha); \quad (187)$$

здесь  $\tau_0 \ll \tau \ll \tau_{ref}$ , где  $\tau_{ref}$  — минимальное характерное время задачи.

Для наблюдаемой величины  $\langle \cos \theta \rangle$ , согласно первому уравнению системы (184) имеем

$$\partial_t \langle \cos \theta \rangle = \gamma_H \langle \sin^2 \theta \rangle - \gamma_N \langle Q \sin \theta \rangle - \langle u(t) \sin \theta \rangle. \quad (188)$$

При расчёте линейного по полю отклика первое слагаемое в правой части этого уравнения следует усреднить по равновесному состоянию системы, что даёт  $\langle \sin^2 \theta \rangle_0 = 1/2$ . Найдём корреляционную функцию со случайной силой, входящую в это уравнение. Воспользуемся применённым выше приёмом вычисления сингулярной, быстропеременной части функции, коррелирующей со случайной силой:

$$\delta(\sin \theta) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{t-\delta}^t dt' \cos \theta' u' \equiv \hat{I}(u' \cos \theta'). \quad (189)$$

Здесь и далее для краткости штрих обозначает, что соответствующие функции имеют аргумент  $t'$ , и также введено обозначение для оператора интегрирования. Подставим это решение в искомую корреляционную функцию и выполним интегрирование с учётом свойств (186) белого шума  $u$ . В результате получаем

$$\langle u(t) \sin \theta \rangle = \hat{I} \langle uu' \cos \theta' \rangle = \frac{T}{\zeta_N} \langle \cos \theta \rangle. \quad (190)$$

Отметим, что при интегрировании белого шума числовой коэффициент его интенсивности уменьшился в два раза, поскольку интегрирование проводится только по половине области определения  $\delta$ -функции. После этих действий уравнение для наблюдаемой величины принимает вид

$$(\partial_t + \gamma_D) \langle \cos \theta \rangle = \frac{1}{2} \gamma_H - \gamma_N \langle Q \sin \theta \rangle, \quad \gamma_D = 1/\tau_D = T/\zeta_N. \quad (191)$$

В это уравнение входит дополнительный момент  $\langle Q \sin \theta \rangle$ , обусловленный вязкоупругостью среды-носителя. Используя систему стохастических уравнений (184), получаем для этого момента уравнение

$$(\partial_t + \tilde{\gamma}) \langle Q \sin \theta \rangle = \gamma_H (\langle \sin^2 \theta \rangle - \langle \sin \theta \cos \theta Q \rangle) + \gamma_N \langle Q^2 \cos \theta \rangle + \langle \tilde{u} \sin \theta \rangle + \langle u Q \cos \theta \rangle. \quad (192)$$

Как и выше, линейное по полю слагаемое усредняется по равновесному распределению.

Проведём вычисление диффузионной составляющей уравнения для момента первого (по  $Q$ ) порядка, используя методику нахождения сингулярной части функции коррелирующей со случайной силой. С учётом системы уравнений Ланжевена (183) получаем

$$\langle \tilde{u} \sin \theta \rangle + \langle u Q \cos \theta \rangle = \tilde{I} \langle \tilde{u} u' \cos \theta + u \tilde{u}' \cos \theta - u u' Q \sin \theta \rangle - 2\gamma_D \langle \cos \theta \rangle - \gamma_D \langle Q \sin \theta \rangle. \quad (193)$$

Таким образом, эволюционное уравнение для первого момента принимает вид

$$(\partial_t + \tilde{\gamma} + \gamma_D) \langle Q \sin \theta \rangle = \frac{1}{2} \gamma_H - 2\gamma_D \langle \cos \theta \rangle + \gamma_N \langle Q^2 \cos \theta \rangle. \quad (194)$$

Хорошо видно, что вязкоупругость приводит к появлению в этом уравнении второго (квадратичного по  $Q$ ) момента. Таким образом, моменты разных порядков оказываются связанными в цепочечную систему. Эта цепочка будет иметь наиболее простой вид, если пользоваться «ортогональными» моментами.

Построение таких моментов проведём следующим образом. Представим неравновесную функцию распределения в виде разложения

$$W(\theta, Q, t) = W_0(Q) [1 + b_0(t) \psi_0(\theta) + b_1(t) \psi_1(\theta, Q) + b_2(t) \psi_2(t)(\theta, Q) + \dots]. \quad (195)$$

Из условия нормировки ( $\langle 1 \rangle = \langle 1 \rangle_0 = 1$ ) получаем следующие соотношения для базисных функций

$$\langle \psi_k \rangle_0 = 0, \quad k = 0, 1, \dots \quad (196)$$

Здесь и далее индекс «0» у скобок означает усреднение с равновесным распределением  $W_0$ . Полагая, что базисные функции образуют ортогональную последовательность, из разложения(195) имеем

$$\langle \psi_0(\theta) \rangle = b_0(t) \langle \psi_0^2 \rangle_0, \quad b_0(t) = \frac{\langle \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0^2 \rangle_0}, \quad \langle \psi_0 \psi_k \rangle = 0, \quad k = 1, 2, \dots \quad (197)$$

и

$$b_n(t) = \frac{\langle \psi_n \rangle}{\langle \psi_n^2 \rangle_0}, \quad \text{при} \quad \langle \psi_n \psi_k \rangle_0 = 0, \quad k = n, n+1, \dots \quad (198)$$

В рассматриваемой задаче процедура усреднения по равновесному состоянию задаётся соотношением

$$\langle \dots \rangle_0 = \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dQ e^{\frac{Q^2}{2\tilde{T}}}}{\sqrt{2\pi\tilde{T}}} (\dots), \quad \tilde{T} = \frac{T}{K_M}, \quad (199)$$

а первые базисные функции имеют вид

$$\psi_0 = \cos \theta, \quad \psi_1 = Q \sin \theta, \quad \tilde{\psi}_2 = Q^2 \cos \theta. \quad (200)$$

Легко видеть, что для этих функций (и всех последующих) условие нормировки (196) выполняется автоматически при интегрировании по углу. По этой же причине  $\langle \psi_0 \psi_1 \rangle_0 = 0$ , кроме того, в это выражение входит нечётная функция  $Q$ , обращающая интеграл в нуль. По этой же причине обеспечивается ортогональность всех чётных (по  $Q$  и  $\theta$ ) функций к нечётным. Таким образом, ортогонализация нужна только внутри «под-базисов» чётных и нечётных базисных функций. Например,

$$\langle \psi_0 \tilde{\psi}_2 \rangle_0 = \langle \cos^2 \theta Q^2 \rangle_0 = \frac{1}{2} \tilde{T} \neq 0. \quad (201)$$

Перенормируем базисную функцию индекса 2, придав ей вид

$$\psi_2 = (Q^2 + A) \cos \theta, \quad (202)$$

и потребуем, чтобы для неё выполнялось условие ортогональности:

$$\langle \psi_0 \psi_2 \rangle_0 = \langle \cos^2 \theta (Q^2 + A) \rangle_0 = \frac{1}{2} (\langle Q^2 \rangle_0 + A) = 0. \quad (203)$$

Находя отсюда коэффициент  $A$ , получаем «исправленную», ортогональную функцию

$$\psi_2 = (Q^2 - \tilde{T}) \cos \theta = \tilde{T} (\tilde{z}^2 - 1) \cos \theta, \quad \tilde{z}^2 \equiv \frac{Q^2}{\tilde{T}}. \quad (204)$$

Проводя подобным образом ортогонализацию всех последующих функций разложения (195), имеем

$$\begin{aligned} \psi_3 &= (\tilde{T})^{3/2} (\tilde{z}^3 - 3\tilde{z}) \sin \theta, \\ \psi_4 &= \tilde{T}^2 (\tilde{z}^4 - 6\tilde{z}^2 + 3) \cos \theta, \\ &\dots \\ \psi_k &= (\tilde{T})^{k/2} \tilde{H}_k(\tilde{z}) (\cos \theta \delta_{k,2n} + \sin \theta \delta_{n,2k+1}), \quad n = 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (205)$$

Здесь  $\tilde{H}_k(\tilde{z})$  — так называемые «математические» (используемые в математической статистике) полиномы Эрмита [42], задаваемые соотношением

$$\tilde{H}_k(\tilde{z}) = (-1)^k e^{\tilde{z}^2/2} \frac{d^k}{d\tilde{z}^k} e^{-\tilde{z}^2/2}. \quad (206)$$

Они переходят в используемые в теоретической физике полиномы Эрмита при простом масштабировании. Сравнивая между собой определения (206) и (170), находим связь

$$H_k(z) = 2^{k/2} \tilde{H}_k(\sqrt{2}z). \quad (207)$$

Возвращаясь к уравнению (193) для первого момента, запишем его через ортогональные моменты, то есть усреднённые значения ортогональных базисных функций:

$$\begin{aligned} (\partial_t + \tilde{\gamma} + \gamma_D) \tilde{M}_1 &= \frac{\gamma_H}{2} - \gamma_D \tilde{M}_0 + \gamma_N \tilde{M}_2, \\ \tilde{M}_0 &= \langle \cos \theta \rangle, \quad \tilde{M}_1 = \langle Q \sin \theta \rangle, \quad \tilde{M}_k = \langle \psi_k \rangle, \dots \end{aligned} \quad (208)$$

Следующим шагом является вывод уравнения для второго ортогонального момента. Вычисление начнём с уравнения для второго неортогонального момента

$$\partial_t \langle Q^2 \cos \theta \rangle = 2 \langle Q \dot{Q} \cos \theta \rangle - \langle Q^2 \dot{\theta} \sin \theta \rangle. \quad (209)$$

Используя систему уравнений Ланжевена (183), приводим его к виду

$$\begin{aligned} (\partial_t + 2\tilde{\gamma}) \langle Q^2 \cos \theta \rangle = & \gamma_H \left( 2 \langle Q \cos \theta \sin \theta \rangle_0 + \langle Q^2 \sin^2 \theta \rangle_0 \right) \\ & - \gamma_N \langle Q^3 \sin \theta \rangle + 2 \langle \tilde{u}(t) Q \cos \theta \rangle - \langle u(t) Q^2 \sin \theta \rangle. \end{aligned} \quad (210)$$

Найдём диффузионную составляющую этого уравнения, определяемую корреляционными функциями со случайными силами

$$\begin{aligned} 2 \langle \tilde{u} Q \cos \theta \rangle - \langle u Q^2 \sin \theta \rangle = & \hat{I} \langle 2\tilde{u}\tilde{u}' \cos \theta - 2\tilde{u}u' Q \sin \theta' - 2u\tilde{u}' Q \sin \theta - uu' Q^2 \cos \theta' \rangle \\ = & \frac{2T}{\zeta_N} \left( 1 + \frac{1}{q} \right) \langle \cos \theta \rangle + \frac{4T}{\zeta_N} \langle Q \sin \theta \rangle - \frac{T}{\zeta_N} \langle Q^2 \cos \theta \rangle. \end{aligned} \quad (211)$$

В результате уравнение (210) принимает вид

$$\begin{aligned} (\partial_t + 2\tilde{\gamma} + \gamma_D) \langle Q^2 \cos \theta \rangle = & \gamma_H \frac{\tilde{T}}{2} - \gamma_N \langle Q^3 \sin \theta \rangle \\ & + 2\gamma_D \left( 1 + \frac{1}{q} \right) \langle \cos \theta \rangle + 4\gamma_D \langle Q \sin \theta \rangle. \end{aligned} \quad (212)$$

Как видно, в него входят три момента  $\tilde{M}_0$ ,  $\tilde{M}_1$ ,  $\langle Q^3 \sin \theta \rangle$  и внешнее зондирующее поле  $\propto \gamma_H$ . Проводя ортогонализацию этого уравнения с использованием соотношений (205), приходим к виду

$$(\partial_t + 2\tilde{\gamma} + \gamma_D) \tilde{M}_2 = 2\gamma_D \tilde{M}_1 - \gamma_N \tilde{M}_3. \quad (213)$$

Действуя тем же методом, после довольно громоздких вычислений получаем ещё два уравнения для ортогональных моментов  $\tilde{M}_3$  и  $\tilde{M}_4$ .

Выпишем теперь все полученные прямым расчётом уравнения:

$$\begin{aligned}
(\partial_t + \gamma_D)\tilde{M}_0 &= \frac{1}{2}\gamma_H - \gamma_N\tilde{M}_1, \\
(\partial_t + \tilde{\gamma} + \gamma_D)\tilde{M}_1 &= \frac{1}{2}\gamma_H - \gamma_D\tilde{M}_0 + \gamma_N\tilde{M}_2, \\
(\partial_t + 2\tilde{\gamma} + \gamma_D)\tilde{M}_2 &= 2\gamma_D\tilde{M}_1 - \gamma_N\tilde{M}_3, \\
(\partial_t + 3\tilde{\gamma} + \gamma_D)\tilde{M}_3 &= -3\gamma_D\tilde{M}_2 + \gamma_N\tilde{M}_4, \\
(\partial_t + 4\tilde{\gamma} + \gamma_D)\tilde{M}_4 &= 4\gamma_D\tilde{M}_3 - \gamma_N\tilde{M}_5.
\end{aligned} \tag{214}$$

Этой последовательности достаточно, чтобы методом индукции определить общий вид цепочки. Поскольку все уравнения степени выше второй являются однородными, то, как легко проверить, все они строятся по рекуррентному соотношению

$$(\partial_t + k\gamma + \gamma_D)\tilde{M}_k = (-1)^k (k\gamma_D\tilde{M}_{k-1} - \gamma_N\tilde{M}_{k+1}), \quad k \geq 2, 3, \dots \tag{215}$$

Подведём итог. Полученная здесь — непосредственно из системы уравнений Ланжевена — цепочка моментных уравнений, конечно, должна быть эквивалентна той, что в разделе 10 построена с использованием кинетического уравнения. Чтобы убедиться в этом, достаточно использовать определение (205) моментов  $\tilde{M}_k$ :

$$\begin{aligned}
\tilde{M}_k &= \langle \psi_k \rangle = \tilde{T}^{k/2} \langle \tilde{H}_k(\tilde{z}) (\delta_{2n,k} \cdot \cos \theta + \delta_{2n+1,k} \cdot \sin \theta) \rangle, \\
\tilde{z} &= Q / \sqrt{\kappa_M T} = \sqrt{2}z,
\end{aligned} \tag{216}$$

а также учесть связь (207) между полиномами Эрмита. В результате оказывается, что обе системы уравнений тождественны. Однако имеются методические отличия. Если при использовании УФП удаётся сразу определить набор ортогональных базисных функций любого порядка и получить соответствующую рекуррентную формулу для моментов, то метод уравнений Ланжевена даёт лишь способ построения ортогонального базиса функций шаг за шагом, так что общую форму моментных уравнений можно получить только по индукции. Однако именно пошаговое построение моментной цепочки оказывается сильной стороной метода при решении более сложных задач. Примером может служить представленный в разделе 8 расчёт динамической магнитной восприимчивости для частиц, обладающих полным набором вращательных степеней свободы.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ 14-02-96003 и гранта МИГ С26/671 Министерства образования и науки Пермского края.



## Литература

1. Gardel M.L., Valentine M.T., Weitz D.A. Microrheology. In: *Microscale Diagnostic Techniques*, K. Breuer, Ed. New York: Springer, 2005.
2. Waigh T.A. Microrheology of complex fluids // *Reports on Progress in Physics*. 2005. Vol. 68. P. 685-742.
3. Yao A., Tassieri M., Padgett M., Cooper J. Microrheology with optical tweezers // *Lab on Chip*. 2009. Vol. 9. P. 2568-2575.
4. Wu P.-H., Hale C.M., Chen W.-C., Lee J.S. H., Tseng Y., Wirtz D. High-throughput ballistic injection nanorheology to measure cell mechanics // *Nature Protocols*. 2012. Vol. 7. P. 155-170.
5. Dutz S., Hergt R. Magnetic nanoparticle heating and heat transfer on a microscale: Basic principles, realities and physical limitations of hyperthermia for tumor therapy // *International Journal of Hyperthermia*. 2013. Vol. 29. P. 790-800.
6. Dutz S., Hergt R. Magnetic particle hyperthermia – a promising tumour therapy? // *Nanotechnology*. 2014. Vol. 25. Art. No. 252001.
7. Amstad E., Kohlbrecher J., Müller E., Schweizer T., Textor M., Reimhult E. Triggered release from liposomes through magnetic actuation of iron oxide nanoparticle containing membranes // *Nano Letters*. 2011. Vol. 11. P. 1664-1670.
8. Deckers R., Debeissat C., Fortin P.Y., Moonen C.T.W., Couillaud F. Arrhenius analysis of the relationship between hyperthermia and Hsp70 promoter activation: A comparison between ex vivo and in vivo data // *International Journal of Hyperthermia*. 2012. Vol. 28. P. 441-450.
9. Bannwarth M.B., Ebert S., Lauck M., Ziener U., Tomcin S., Jakob G., Münnemann K., Mailänder V., Musyanovych A., Landfester K. Tailor-made nanocontainers for combined magnetic-field-induced release and MRI // *Macromolecular Bioscience*. 2014. Vol. 14. P. 1205-1214.
10. Mehdaoui B., Meffre A., Carrey J., Lachaize S., Lacroix L.-M., Gougeon M., Chaudret D., Respaud M. Optimal size of nanoparticles for magnetic hyperthermia: A combined theoretical and experimental study // *Advanced Functional Materials*. 2011. Vol. 21. P. 4573-4581.
11. Martinez-Boubeta C., Simeonidis K., Makridis A., Angelakeris M., Iglesias O., Guardia P., Cabot A., Yedra L., Estradé S., Peiró E., Saggi Z., Midgley P. A., Conde-Leborán I., Serantes D., Baldomir D. Learning from nature to improve the heat generation of iron-oxide nanoparticles for magnetic hyperthermia applications // *Scientific Reports*. 2013. Vol. 3. Art. No. 1652.

12. Di Corato R., Espinosa A., Lartigue L., Tharaud M., Chat S., Pellegrino T., Ménager C., Gazeau F., Wilhelm C. Magnetic hyperthermia efficiency in the cellular environment for different nanoparticle designs // *Biomaterials*. 2014. Vol. 35. P. 6400-6411.
13. Raikher Yu. L., Stepanov V. I. Physical aspects of magnetic hyperthermia: Low-frequency ac field absorption in a magnetic colloid // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2014. Vol. 368: P. 421-427.
14. Robert D., Aubertin K., Bacri J.-C., Wilhelm C. Magnetic nanomanipulations inside living cells compared with passive tracking of nanoprobe to get consensus for intracellular mechanics // *Physical Review E*. 2012. Vol. 85. Art. no. 011905-9.
15. Roeben E., Roeder L., Teusch S., Effertz M., Deiters U. K., Schmidt A.M. Magnetic particle nanorheology // *Colloid and Polymer Science*. 2014. Vol. 292. P. 2013-2023.
16. Einstein A. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen // *Annalen der Physik*. 1905. Vol. 322. P. 549-560.
17. Климонтович Ю.Л. Статистическая теория открытых систем. Т. 2. М.: Янус-К, 1999.
18. Кляцкин В.И. Динамика стохастических систем. М.: Физматлит, 2003.
17. Langevin P. Sur la théorie du mouvement brownien // *Comptes Rendus Acad. Sci. (Paris)*. 1908. Vol. 146. P. 530-533.
18. Coffey W.T., Kalmykov Yu.P. *The Langevin Equation*. World Scientific, Singapore. 2012.
21. Малкина А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. СПб.: Профессия, 2007.
19. Oswald P. *Rheophysics: The Deformation and Flow of Matter*. Cambridge: Cambridge University Press. 2009.
23. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986.
20. Wilhelm C., Gazeau F., Bacri J.-C. Rotational magnetic endosome microrheology: Viscoelastic architecture inside living cells // *Physical Review E*. 2003. Vol. 67. Art. no. 061908.
25. Райхер Ю.Л., Русаков В.В. Броуновское движение в жидкости Джеффриса // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2010. Т. 138. С. 998-1005.
26. Raikher Yu.L., Rusakov V.V., Perzynski R. Brownian motion in a viscoelastic medium modelled by a Jeffreys fluid // *Soft Matter*. 2013. Vol. 9. P. 10857-10865.
21. Risken H. *The Fokker-Planck equation*. Springer Series in Synergetics. 1984. Vol. 18. Ed. H. Haken. Berlin: Springer.
28. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Ч. 1.
29. Хакен Г. Синэргетика. М.: Мир, 1980.

22. Van Zanten J.H., Rufener K.P. Brownian motion in a single relaxation time Maxwell fluid // *Physical Review E*. 2000. Vol. 62. P. 5389-5396.
23. Cardinaux F., Cipelletti L., Scheefold F., Schurtenberger P. Microrheology of giant-micelle solutions // *Europhysics Letters*, 2002. Vol. 57. P. 738-744.
32. Райхер Ю.Л., Русаков В.В. Динамическая восприимчивость вязкоупругой магнитной жидкости // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1996. Т. 110. С. 1797-1811.
24. Ochab-Marcinek A., Holyst R. Scale-dependent diffusion of spheres in solutions of flexible and rigid polymers: mean square displacement and autocorrelation function for FCS and DLS measurements // *Soft Matter*. 2011. Vol. 7. P. 7366-7374.
25. Piskorz T.K., Ochab-Marcinek A. A universal model of restricted diffusion for fluorescence correlation spectroscopy // *Journal of Physical Chemistry B*. 2014. Vol. 118. P. 4906-4912.
35. Волков В.С. Теория броуновского движения в вязкоупругой жидкости Максвелла // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1990. Т. 98. С.168-174.
26. Déjardin J.-L. Viscoelastic effects on the dynamic susceptibility of a Brownian particle in an external potential // *Physical Review E*. 1998. Vol. 58. P. 2808-2817.
27. Volkov V.S., Leonov A.I. Non-Markovian Brownian motion in a viscoelastic fluid // *Journal of Chemical Physics*. 1996. Vol. 104. P. 5922-5931.
28. Volkov V.S., Leonov A.I. Rotational Brownian motion of axisymmetric particles in a Maxwell fluid // *Physical Review E*. 2001. Vol. 64. Art. no. 051113.
29. Baura A., Ray S., Sen M.K., Bag B.C. Study of non-Markovian dynamics of a charged particle in presence of a magnetic field in a simple way // *Journal of Applied Physics*. 2013. Vol. 113. Art. no. 124905 .
40. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
30. Raikher Yu.L., Stepanov V.I. Nonlinear dynamic susceptibilities and field-induced birefringence in magnetic particle assemblies // *Advances in Chemical Physics*. 2004. Vol. 129. P. 419-588.
42. Абрамовиц М., Стиган И., ред. Справочник по специальным функциям. М.: Наука, 1979.

Научное издание

Актуальные проблемы физики конденсированного состояния

Утверждено к печати ученым советом  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института механики сплошных сред  
Уральского отделения Российской академии наук,  
Объединенным ученым советом по математике,  
механике и информатике УрО РАН

Редактор Райхер Ю.Л.  
Оригинал-макет – Юрлова Н.А., Николаева Е.А.

Лицензия №0047 от 10.01.99  
Подписано в печать 20.02.15. Формат 60x84 1/16  
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. – 11,6. Уч. изд.л – 14,6.  
Тираж – 100 экз. Заказ №

614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 1  
ИМСС УрО РАН

ISBN 978-5-7691-2418-1



9 785769 124181