

ISSN 0044-4510

Том 164, Выпуск 1

Июль 2023



ЖУРНАЛ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ и ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

www.sciencejournals.ru



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

*Продолжение физической части
Журнала Русского физико-химического общества,
издававшегося с 1873 по 1930 г.*

Выходит 12 раз в год

Том 164

ИЮЛЬ

ВЫПУСК 1 (7)

МОСКВА

2023

ЖУРНАЛ ИЗДАЕТСЯ ПОД РУКОВОДСТВОМ ОТДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК РАН

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР А. И. СМИРНОВ

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Е. И. КАЦ, С. В. ТРОИЦКИЙ, И. А. ФОМИН

Редколлегия: член-корр. РАН А. И. СМИРНОВ,

д-р физ.-мат. наук С. О. АЛЕКСЕЕВ, канд. физ.-мат. наук Ю. С. БАРАШ,

д-р физ.-мат. наук И. Г. ЗУБАРЕВ,

д-р физ.-мат. наук Е. И. КАЦ (зам. гл. редактора, представительство ЖЭТФ во Франции),

д-р физ.-мат. наук В. П. КРАЙНОВ, д-р физ.-мат. наук А. С. МЕЛЬНИКОВ

д-р физ.-мат. наук М. С. ПШИРКОВ акад. М. В. САДОВСКИЙ,

канд. физ.-мат. наук С. С. СОСИН, член-корр. РАН С. В. ТРОИЦКИЙ (зам. гл. редактора),

д-р физ.-мат. наук А. В. ФИЛИППОВ, член-корр. РАН И. А. ФОМИН (зам. гл. редактора),

Редакционный совет:

член-корр. РАН В. В. ЛЕБЕДЕВ, д-р физ.-мат. наук В. С. ПОПОВ

Москва

ООО «Объединённая редакция»

СОДЕРЖАНИЕ

АТОМЫ, МОЛЕКУЛЫ, ОПТИКА

Структура ионно-молекулярных комплексов $H^+(H_2O)_n$ для $n = 2 - 6$ и термодинамические характеристики гидратации протонов в газовой среде	Решетняк В. В., Решетняк О. Б., Филиппов А. В.	5
Моделирование двухъямных потенциалов для уравнения Шредингера	Дюгаев А. М., Григорьев П. Д.	23
Влияние квантовых поправок, связанных с увеличением плотности газа, на время колебательной релаксации	Старостин А. Н., Кочетов И. В., Курносов А. К., Петрушевич Ю. В., Таран М. Д.	29
Электростатическое взаимодействие двухслойных макрочастиц	Филиппов А. В.	37
Генерация высших гармоник с учетом многочастичного кулоновского взаимодействия в графеновой квантовой точке	Седракян Х. В., Казарян А. Г., Авчян Б. Р., Мусаелян Г. А., Маркосян Т. М.	56

ЯДРА, ЧАСТИЦЫ, ПОЛЯ, ГРАВИТАЦИЯ И АСТРОФИЗИКА

Анализ результата эксперимента Нейтрино-4 совместно с другими экспериментами по поиску стерильного нейтрино в рамках нейтринной модели 3+1	Серебров А. П., Самойлов Р. М., Чайковский М. Е.	66
Analysis of the process $e^+e^- \rightarrow H^0 A^0$ in IHDM in the presence of a linearly polarized laser field	Ouhammou M., Ouali M., Taj S., Benbrik R., Manaut B.	84

ПОРЯДОК, БЕСПОРЯДОК И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Антиферромагнетик с анизотропией типа «легкая плоскость» в наклонном поле: щель в спектре магнонов и восприимчивость	Щербаков А. С., Утесов О. И.	90
Система $YBaCo_4O_{7+x}$ ($x = 0, 0.1$): от антиферро- к ферромагнетизму	Казей З. А., Маркина М. М., Снегирев В. В., Столяренко М. С.	100

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Электронная зонная структура, антиферромагнетизм и природа химической связи в La_2CuO_4	Орлов В. Г., Сергеев Г. С.	107
--	----------------------------	-----

**СТАТИСТИЧЕСКАЯ И НЕЛИНЕЙНАЯ ФИЗИКА,
ФИЗИКА «МЯГКОЙ» МАТЕРИИ**

Классификация и динамика ультрабыстрых водородо-воздушных пламен в горизонтальных цилиндрических ячейках Хеле–Шоу	Москалев П. В., Денисенко В. П., Кириллов И. А.	117
Нелинейная электро-гидродинамика жидких кристаллов	Пикина Е.С., Муратов А.Р., Кац Е.И., Лебедев В.В.	129

ОБЗОРЫ

Сценарии плавления двумерных систем — возможности компьютерного моделирования	Рыжов В. Н., Гайдук Е. А., Тареева Е. Е., Фомин Ю. Д., Циок Е. Н.	143
---	---	-----

СТРУКТУРА ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ДЛЯ $n = 2 - 6$ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРАТАЦИИ ПРОТОНОВ В ГАЗОВОЙ СРЕДЕ

В. В. Решетняк^{a,b,c}, О. Б. Решетняк^a, А. В. Филиппов^{a,b}*

^a ГНЦ РФ Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований
108840, Троицк, Москва, Россия

^b Объединенный институт высоких температур Российской академии наук
125412, Москва, Россия

^c Владимирский государственный университет им. А. Г. и Н. Г. Столетовых
600000, Владимир, Россия

Поступила в редакцию 5 декабря 2022 г.,
после переработки 17 марта 2023 г.
Принята к публикации 17 марта 2023 г.

Методами квантовой химии исследованы изомеры ионно-молекулярных комплексов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, включающих до шести молекул воды. Позиции атомов в изомерах, соответствующие глобальному и наиболее глубокому локальному минимумам потенциальной энергии, рассчитаны с использованием алгоритма случайного поиска. Выполнена оценка энергий активации некоторых конфигурационных превращений. В гармоническом приближении определены термодинамические характеристики кластеризации и распада комплексов, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными. Показана возможность упрощения теоретического исследования реакций путем усреднения термодинамических характеристик по различным каналам для энергетически близких изомеров. Установлена слабая зависимость энтропии реакции от размера комплекса. Для объяснения результатов вычислений предложена упрощенная модель, использование которой для оценки энтропии реакций кластеризации и распада комплексов дает хорошее согласие с экспериментом.

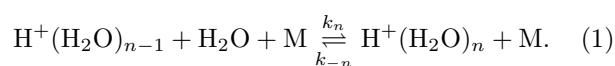
DOI: 10.31857/S0044451023070015
EDN: GDBPTK

1. ВВЕДЕНИЕ

Процессы гидратации ионов во влажном воздухе тесно связаны с механизмами зарождения и роста дисперсных конденсированных частиц, играющих ключевую роль в физике атмосферы [1]. Исследование равновесного распределения по размерам, а также кинетическое описание процессов гидратации ионов и роста аэрозольных частиц необходимы для моделирования явлений атмосферного электричества, прогнозирования изменений климата, коррозионных процессов [2, 3]. Эволюция распределения по

размерам определяется константами скорости гидратации и диссоциации ионно-молекулярных комплексов, которые исследованы недостаточно [4, 5].

При формировании зародышей аэрозольных частиц в атмосферной плазме значительную роль играют гидратированные протоны [4, 5], для которых уравнение реакций захвата молекулы воды и распада кластера имеет вид



В формуле (1) и далее в настоящей работе индекс n обозначает количество молекул воды, связанных с протоном в комплексе $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$. В качестве третьего тела M в этих процессах могут выступать молекулы азота, кислорода и других газов, входящих в состав атмосферы. Константы скорости прямого и

* E-mail: viktor.reshetnyak84@gmail.com

обратного процессов связаны между собой согласно принципу детального равновесия:

$$\frac{k_{-n}}{k_n} = K_{n-1,n}, \quad (2)$$

где константа равновесия $K_{n-1,n}$ определена соотношением

$$K_{n-1,n} = \frac{[\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n]} = \frac{Q_{n-1}Q_0}{Q_n} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right). \quad (3)$$

Здесь Q_n и Q_0 — соответственно статистические суммы комплекса $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ и отдельной молекулы воды, в квадратных скобках указаны равновесные концентрации компонентов.

Экспериментально равновесные концентрации комплексов различных размеров исследовались в работах [6–12], по полученным данным определялись значения констант равновесия, были вычислены энтальпия и энтропия реакций (1) для $n \leq 10$. Следует заметить, что в природе часто встречаются и играют важную роль ионно-молекулярные комплексы большего размера, исследование которых также представляет научный и практический интерес [13–15].

В работах [16, 17] для исследования реакций (1) применялся метод столкновительно-индуцированной диссоциации. Измерения проводились для комплексов с количеством молекул воды $n < 30$, а затем вычислялись термодинамические характеристики реакции диссоциации по модели Клотса [18]. Однако сравнение с данными [6, 10–12] указывает на существенное расхождение результатов, которое может быть связано со сложностью экспериментальной методики и приближениями использованной в [16, 17] модели.

Известно большое количество экспериментальных работ, посвященных исследованию колебательных спектров комплексов в широком диапазоне значений n методом инфракрасной (ИК) спектроскопии [19–32]. Наиболее детально изучены и теоретически описаны ИК-спектры гидрония H_3O^+ . Подробное исследование ИК-спектра в области $3200\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, проведенное в работах [20, 27] с учетом колебательно-вращательной структуры полос поглощения, позволило описать фундаментальные уровни симметричных ν_1 и антисимметричных ν_3 валентных колебаний гидрония. Деформационные колебания ν_4 изучены в работе [22], а инверсионные ν_2 — в работах [23, 24]. Результаты исследований дали подробное объяснение спектральным особен-

ностям, связанным с ангармоническим характером движения атомов, и позволили рассчитать структурные и энергетические характеристики иона гидрония.

Анализ литературных данных свидетельствует о неправомерности использования гармонического приближения при расчете частот колебаний атомов комплексов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ [23, 24, 26, 29–36]. Ангармонический характер движения атомов в комплексах проявляется для всех значений $n \geq 1$, а использование гармонического приближения при расчете частот колебаний приводит к погрешности до 500 см^{-1} [29, 34, 35]. Для значений $n = 2$ и $n = 4$ в работе [26] наблюдалось расщепление линии валентных колебаний атомов водорода, которое авторы связали с возможностью вращения молекул воды в составе комплекса вокруг оси симметрии C_2 для этих молекул.

Заметим, что необходимость учета ангармонического характера движения атомов затрудняет теоретическое исследование термодинамики и кинетики химических реакций. Пренебрежение ангармонизмом при расчете статистических величин, входящих в выражения для констант скорости и равновесия реакций, может внести существенную погрешность в результаты вычислений [37]. Использование классических методов молекулярной динамики (МД) или Монте-Карло (МК) дает возможность вычисления статистической суммы ангармонической системы, однако туннельный эффект и дискретность колебательного спектра при этом не учитываются [38, 39]. Для реакций (1) данный подход применялся в работе [40], причем энергия и силы, действующие на атомы, вычислялись с использованием эмпирических потенциалов, а квантовый характер движения ядер атомов водорода не учитывался. Поскольку квантовые эффекты оказывают существенное влияние на характер движения атомов водорода, применимость указанных приближений при исследовании термодинамики химических реакций (1) вызывает вопросы. При этом необходимо отметить хорошее согласие результатов вычислений [40] и экспериментов при $n \leq 6$.

Корректный расчет статистической суммы внутримолекулярных движений, учитывающий одновременно ангармонизм и квантовый характер движения ядер легких атомов, может быть выполнен с привлечением квантовых методов МД или МК. Теоретическому исследованию влияния квантовой природы атомов на характер их движения в нейтральных и заряженных кластерах с молекулами воды и водородными связями посвящены работы [41–43].

При этом применялись методы классической МД и МД с интегралами по траекториям (PIMD), рассматривались молекулы с различными изотопами водорода, выполнялись расчеты при разных температурах, а затем полученные результаты сравнивались между собой. Анализ показал значительное влияние квантовых эффектов на средние значения длин водородных связей, валентных углов и другие структурные характеристики. Отмечается, что учет туннельного эффекта приводит к существенно увеличению вероятности поворотов молекул воды в кластерах $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 2, \dots, 4$, что сказывается на спектрах поглощения в дальнем ИК и терагерцевом диапазонах [43]. По-видимому, данные эффекты могут проявляться в спектроскопии кластеров $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, а также других заряженных и нейтральных комплексов, содержащих молекулы воды.

С учетом изложенного квантовые методы МД и МК представляются наиболее пригодными для исследования термодинамики кластеров $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$. Необходимо заметить, что высокую точность результатов можно гарантировать только при обеспечении соответствующей точности расчета сил, действующих на атомы, для любой статистически значимой конфигурации комплекса. Расчет сил *ab initio* требует привлечения значительных вычислительных ресурсов, что в совокупности с использованием методологии PIMD существенно усложняет задачу. Использование различных аппроксимаций поверхности потенциальной энергии (ППЭ) позволяет ускорить вычисления, однако при таком подходе силы, действующие на атомы, могут быть рассчитаны с гарантированно высокой точностью только в тех точках конфигурационного пространства, по которым выполнялась аппроксимация, а применимость модельного потенциала для других реализуемых в вычислениях конфигураций требует проверки.

Согласно литературным данным, гармоническое приближение также обеспечивает высокую точность расчета свободной энергии реакции (1). В программе CP2K реализован алгоритм автоматизированного расчета термодинамических характеристик молекул по известной формуле [44]

$$G_n = H_n - TS_n, \quad (4)$$

где при расчете энтропии $S = k_B \ln Q$ считается, что атомы внутри молекулы движутся как независимые гармонические осцилляторы. Энтальпия $H_n = U_n + pv$, давление p , средний объем v , приходящийся на одну молекулу, и температура T связаны уравнением состояния идеального газа $pv = k_B T$.

Внутренняя энергия U_n связана с потенциальной энергией молекулы E_n выражением

$$U_n = \frac{N+6}{2} k_B T + E_n + \frac{1}{2} \sum_i^N \hbar \omega_i, \quad (5)$$

где N — число внутренних степеней свободы, ω_i — частоты колебаний атомов, суммирование выполняется по всем колебаниям. При расчете статистической суммы Q колебания, вращения и поступательное движение молекулы считаются независимыми, и Q определяется как произведение колебательной Q_{vib} , вращательной Q_{rot} и поступательной Q_{trans} статистических сумм:

$$Q = Q_{vib} Q_{rot} Q_{trans}. \quad (6)$$

Все внутримолекулярные движения считаются гармоническими колебаниями квантовых осцилляторов, и колебательная статистическая сумма определяется выражением [44]

$$Q_{vib} = \prod_i^N \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \right) \right], \quad (7)$$

где произведение берется по частотам всех осцилляторов. Учет квантового характера движения атомов при этом обеспечивается использованием выражения (7) и добавлением энергии нулевых колебаний атомов при расчете внутренней энергии молекулы (5). Важно заметить, что оговоренные ранее эффекты, обусловленные влиянием туннельного эффекта на ангармонизм движения атомов, в данном приближении не могут быть учтены.

Вклад поступательного и вращательного движений молекулы как целого в статистическую сумму учитывается с использованием формул классической статистики [44]:

$$Q_{rot} = (2k_B T / \hbar^2)^{3/2} (\pi I_A I_B I_C)^{1/2},$$

$$Q_{trans} = \frac{ek_B T}{p} \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (8)$$

При рассмотрении малых кластеров ($n \leq 6$) рассчитанные *ab initio* в гармоническом приближении энергии Гиббса реакций (1) совпадают с экспериментальными в пределах 1–3 ккал/моль (0.043–0.13 эВ/кластер) [28, 45, 46]. Важно учесть, что задача расчета термодинамических потенциалов кластеров имеет в своей постановке некоторую неопределенность, связанную с существованием большого количества близких по энергиям изомеров. Сама по себе задача исследования методами квантовой химии ППЭ комплексов и отыскания всех наиболее глубоких локальных минимумов ППЭ

представляет существенные трудности [47]. Корректный анализ полученных структур и усреднение термодинамических характеристик по различным каналам реакций, на наш взгляд, также весьма проблематичен. С учетом сказанного точность теоретического расчета свободной энергии Гиббса до 3 ккал/моль выглядит удивительно высокой.

Различные структуры изомеров исследовались теоретически в работах [14, 28, 46, 48–52]. При расчете энергий комплексов и сил, действующих на атомы, использовались как *ab initio* модели, так и эмпирические силовые поля. Было показано, что уже для кластеров $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ существует не менее двух изомеров, потенциальные энергии которых мало различаются. С увеличением размеров кластеров число изомеров быстро возрастает, и по данным работы [46] достигает 15 при $n = 5$. Поскольку в большей части работ исследование структур изомеров выполнялось с использованием методов локальной оптимизации, в этих работах рассматривалось весьма ограниченное количество изомеров.

В работе [48] считалось, что структура комплекса должна соответствовать глобальному минимуму на ППЭ, который определялся с применением метода случайного поиска (basin-hopping). Расчет энергий комплексов и сил, действующих на атомы, выполнялся с использованием эмпирических потенциалов межатомного взаимодействия, предложенных в работах [53, 54]. Позиции атомов, соответствующие по данным [48] глобальным минимумам ППЭ комплексов, доступны в базе данных [55]. В то же время результаты работ [28], полученные для комплексов с использованием *ab initio* моделей, свидетельствуют о наличии более глубоких минимумов ППЭ. Показано существование изомеров, потенциальные энергии которых различаются на несколько ккал/моль, т. е. в пределах точности соответствия расчетных и экспериментальных значений энергий Гиббса. При этом в работе [28] рассматривалось весьма ограниченное количество изомеров $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, исходное расположение атомов в которых задавалось из общих соображений, после чего оптимизация позиций атомов выполнялась методами градиентного спуска. Можно предположить, что имеющееся расхождение между данными [48] и [28] может быть обусловлено либо использованием в работе [48] эмпирических силовых полей, либо известными трудностями, возникающими при поиске глобального минимума ППЭ многоатомных кластеров. Заметим, что рельеф ППЭ многоатомных систем не упорядочен, поэтому исследование стабильных конфигураций изомеров желательно проводить с использованием ал-

горитмов глобальной оптимизации, которые в работе [28] не применялись.

Важно заметить также, что поскольку равновесный состав газовой смеси при конечной температуре и заданном давлении определяется свободной энергией Гиббса, в этих условиях концентрация изомеров, обладающих наименьшей потенциальной энергией, необязательно максимальна [46, 51, 52]. В частности, ввиду значительного вклада внутренних вращений в энтропию молекулы может оказаться, что вероятность обнаружения в атмосфере комплексов с цепной структурой выше, чем для компактных структур с наименьшей потенциальной энергией, найденных в [48]. Однако использование энергии Гиббса в качестве целевой функции при оптимизации позиций атомов затруднительно, и нам неизвестны работы, в которых задача оптимизации в такой постановке была бы решена для комплексов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$.

Суммируя изложенное выше, можно заключить, что основные трудности, возникающие при теоретическом исследовании реакций (1), связаны с ангармоническим и квантовым характером движения атомов, а также со значительным количеством близких по энергии изомеров, для корректной сортировки которых необходимо привлечение методов квантовой химии высокой точности.

В настоящей работе обсуждается возможность использования ряда упрощений при исследовании термодинамики реакций вида (1). В основе предложенной упрощенной модели лежат предположения о возможности усреднения термодинамических величин по различным конфигурациям комплексов, об аддитивности энтропии и о малом изменении энтропии фрагмента в результате реакции (1). Для исследования правомерности сделанных предположений рассмотрены кластеры $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, количество молекул воды n в которых находится в диапазоне от 2 до 6. В ходе исследования анализировались структуры изомеров, их энергии, энергетические характеристики конфигурационных переходов, связанных с взаимными превращениями изомеров, а также термодинамические характеристики реакций (1). Для исследования были отобраны только изомеры, обладающие низкой потенциальной энергией, при расчете структур которых применялся алгоритм случайного поиска [56]. Энергии кластеров и силы, действующие на атомы, вычислялись *ab initio*. Обсуждается возможность усреднения термодинамических характеристик реакций (1) по различным каналам, связанным с участием различных изомеров $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, а также применимость гармо-

нического приближения при подсчете статистической суммы реагентов и продуктов реакций. Показано хорошее согласие результатов вычислений с экспериментальными данными и результатами расчетов других авторов, выполненных в различных приближениях. Предложена упрощенная модель, дающая качественное объяснение полученным результатам и допускающая оценку энтропии реакций в пределах разброса значений, измеренных в экспериментах разными авторами.

2. ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Все вычисления с использованием методов квантовой химии выполнялись в программе CP2K [57]. Комплексы располагались в центре расчетной ячейки, на границах которой задавались аperiодические граничные условия. Размеры расчетной ячейки выбирались таким образом, чтобы расстояния от ближайших атомов до границ ячейки превосходили 10 Å на каждом шаге вычислений. Обработка результатов вычислений, автоматизированная генерация структур и подготовка входных файлов в ходе поиска минимумов ППЭ выполнялась с использованием средств языка Python и пакета ASE [58]. При стохастическом задании исходных положений атомов предполагалось, что расстояние d_{ab} между двумя ближайшими соседними атомами сортов a и b не может отличаться от соответствующего характерного значения d_0^{ab} более чем в 2 раза: $d_0^{ab}/2 \leq d^{ab} \leq 2d_0^{ab}$, где для пар атомов O–H и H–H были использованы расстояния между атомами в молекуле воды: $d_0^{\text{OH}} = 0.958 \text{ Å}$ и $d_0^{\text{HH}} = 1.511 \text{ Å}$. Затем выполнялась оптимизация позиций атомов методом сопряженных градиентов. Прерывание градиентного поиска осуществлялось при достижении максимальной силы, действующей на атомы, значения $F_{\text{max}} = 1 \cdot 10^{-4}$ ат. ед. ($1.4 \cdot 10^{-3} \text{ эВ/Å}$).

Процедура стохастического выбора начальных позиций и оптимизации повторялась до выполнения одного из следующих условий прерывания. Максимальное число циклов оптимизации было задано равным 1000, кроме того, процедура прерывалась, если за 100 выполненных подряд циклов не было найдено ни одного нового минимума. Для сокращения времени вычислений выполнялась предварительная грубая оптимизация позиций атомов (не более 50 шагов, $F_{\text{max}} = 5 \cdot 10^{-4}$ ат. ед.), в которой расчет энергии и сил осуществлялся в рамках полуэмпирической модели GFN-xTB [59]. Необходимо отметить, что тренировочный набор данных, использованный при параметризации GFN-xTB, включал

в себя комплексы $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, что позволяет предположить допустимость использованного в ходе оптимизации упрощения. Затем позиции атомов уточнялись в рамках теории функционала плотности (density functional theory, DFT) с использованием для учета обмена и корреляции электронов обобщенного градиентного приближения Бэкке–Ли–Янга–Парра (GGA-BLYP, [60, 61]) и базиса def2-TZVP [62]. После этого среди полученных структур отбирались изомеры с наиболее низкой энергией, позиции атомов и свойства которых вычислялись методом MP2 [63] в базисе def2-TZVPPD [64].

Расчет энергии взаимодействия молекул H_2O с гидратированными ионами требует корректного учета поляризации в поле иона, а также дисперсионного взаимодействия. Поскольку обозначенные эффекты связаны с коррелированным движением электронов, их корректный расчет в рамках DFT не гарантирован, хотя в отдельных случаях применение DFT может оказаться успешным. Использование эмпирических поправок DFT-D, как и функционала vdW-DF, предложенных для учета дисперсионного взаимодействия в работах [65–67], дает возможность повысить точность расчета взаимодействия между нейтральными молекулами в объемной воде и кластерах $(\text{H}_2\text{O})_n$. В то же время, поскольку эти модели не предназначены для повышения точности расчета поляризации при взаимодействии молекул с ионами, их применимость для исследования комплексов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ требует предварительной проверки.

Метод MP2 учитывает корреляцию электронов в рамках теории возмущений второго порядка и обеспечивает высокую точность расчета взаимодействия молекул воды с ионами [68–70], а также нейтральных молекул в объеме жидкой воды [71, 72]. Поскольку метод MP2 является более требовательным к вычислительным ресурсам, чем DFT, его использование для исследования многоатомных систем может оказаться затруднительным. Для ускорения расчета в программе CP2K реализована аппроксимация RI-MP2 [73], позволяющая существенно повысить скорость вычислений практически без потери точности [74]. Детальное описание реализации данного приближения в программе CP2K, а также результаты тестирования точности и производительности представлены в работе [74].

Выполненное в настоящей работе исследование малых кластеров методом RI-MP2 оказывается не слишком затратным, но при этом позволяет проверить применимость DFT и полуэмпирической модели GFN-xTB. В ходе тестирования было выпол-

нено сравнение энергий связи $E_{n,n-1}$ для изомеров $n = 2, \dots, 6$ с наименьшей потенциальной энергией, а также средних расстояний между ближайшими атомами кислорода в этих изомерах. Энергии связи молекул воды с фрагментами $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ вычислялись по формуле

$$\Delta E_{n-1,n} = E_n - (E_{n-1} + E_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (9)$$

где нижние индексы соответствуют обозначениям в формуле (1).

В ходе тестирования были рассмотрены следующие обменно-корреляционные функционалы [60, 61, 75–78]: LDA-VWN-5, GGA-PBE, GGA-BLYP, V3LYP, M06. На примере функционала BLYP проведено тестирование моделей учета дисперсионного взаимодействия D3 и vdW-DF. Кроме того, проанализирована точность метода GFN-хТВ. Сравнение результатов расчетов в рамках DFT с данными, полученными методом MP2, указывает на сравнительно низкую точность вычислений с использованием функционала LDA. Значения энергии связи, рассчитанные в рамках DFT-LDA, оказываются завышенными на 4–7 ккал/моль по сравнению с результатами вычислений методом MP2, а расстояния между соседними атомами кислорода — заниженными на 0.05–0.08 Å.

Использование GGA и гибридных функционалов, а также полуэмпирической модели GFN-хТВ для выбранных молекул дает значительно более высокую точность: рассчитанные энергии связи совпадают с результатами вычислений методом MP2 в пределах погрешности 1.8 ккал/моль, а средние расстояния между ближайшими атомами кислорода — в пределах 0.04 Å. При этом использование как гибридных обменно-корреляционных функционалов, так и аппроксимаций для учета дисперсионного взаимодействия, позволяет немного повысить точность расчета энергии и структуры комплексов. Применение метода GFN-хТВ обеспечивает такую же точность расчета энергии, как DFT-D3, vdW-DFT, V3LYP и M06: результаты вычисления $E_{n-1,n}$ в рамках перечисленных моделей совпадают с данными, полученными методом RI-MP2 в пределах 1 ккал/моль. Точность расчета структуры комплексов методом GFN-хТВ оказывается ниже, чем DFT-GGA, но выше, чем DFT-LDA, а скорость вычислений методом GFN-хТВ существенно (более чем в 50 раз) выше скорости расчета методом DFT-GGA.

Чтобы исключить повторяющиеся расчеты, после каждого цикла оптимизации выполнялось сравнение структур изомеров по следующему алгоритму. Для каждой структуры, обозначенной верхним ин-

дексом i , генерировались таблицы расстояний $D_{j,k}^i$ между парами атомов кислорода с номерами j, k ($j \neq k$). Затем эти матрицы были преобразованы в векторы $d_l^i = D_{j,k}^i$; $l = j \max(k) + k$ и отсортированы. Эквивалентными считались структуры i и m в случае малого значения разности соответствующих векторов d_l^i :

$$\left[\frac{2}{N} \sum_{l=1}^N \left(\frac{d_l^i - d_l^m}{d_l^i + d_l^m} \right)^2 \right]^{1/2} \leq \delta, \quad (10)$$

где $N = C_n^2$ — длина вектора d_l^i , равная количеству всех возможных пар атомов кислорода в комплексе, а величина $\delta = 0.03$ была подобрана эмпирически.

Подчеркнем, что все предложенные к обсуждению результаты настоящей работы получены с использованием базисного набора def2-TZVPPD и модели RI-MP2. Результаты моделирования GFN-хТВ и GGA-DFT использовались исключительно для расчета входных атомных конфигураций — разумного начального приближения для последующей локальной оптимизации, расчета энергии и колебательных частот методом RI-MP2.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Структуры изомеров $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$

Сравнение структур комплексов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, полученных в результате оптимизации, указывает на наличие более чем одного локального минимума на ППЭ даже для сравнительно небольших комплексов, а с увеличением n количество минимумов быстро возрастает. Однако, на наш взгляд, анализ всех возможных структур изомеров нецелесообразен, в то время как сокращение количества изучаемых конфигураций позволит существенно упростить поставленную задачу. Первым шагом на этом пути может стать исключение из рассмотрения изомеров, потенциальная энергия которых существенно выше глобального минимума ППЭ. Кроме того, анализ структур комплексов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ показал возможность сокращения числа изомеров за счет пренебрежения малыми различиями их структур и энергий. Было замечено, что среди множества изомеров можно выделить подмножество близких по конфигурации и энергии кластеров, структуры которых различаются углом поворота фрагментов относительно линий водородных связей, соединяющих эти фрагменты в комплексе. Пример двух различных изомеров H_5O_2^+ , образованных при относительном вращении молекул воды, а также график зависимости потенциальной энергии комплекса от угла поворота

представлены на рис. 1. Сканирование поверхности потенциальной энергии при этом проводилось при изменении угла φ с шагом 6° с релаксацией позиций атомов фрагментов на каждом шаге.

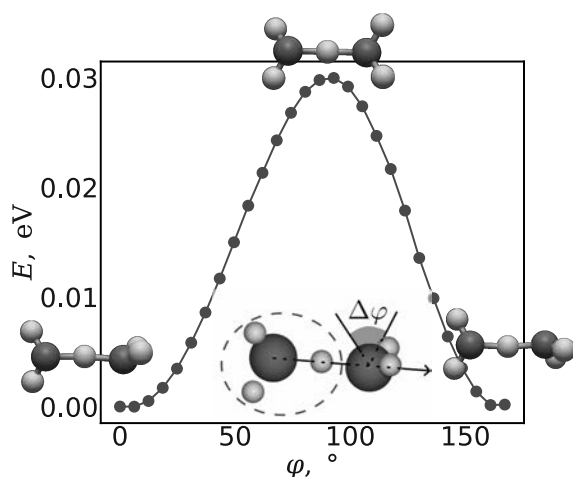


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии комплекса H_5O_2^+ от угла поворота молекулы воды при переходе между двумя изомерами, слабо различающимися по энергии и структуре. Ось вращения обозначена стрелкой

Из рис. 1 видно, что исходная (угол поворота $\varphi = 0^\circ$) и конечная ($\varphi = 156^\circ$) конфигурации практически не различаются как по энергии, так и по структуре. Различие рассчитанных энергий изомеров не превышает 10^{-4} эВ. Структуры различаются взаимной ориентацией двух крайних молекул воды, поэтому изомеры не могут быть совмещены друг с другом преобразованиями трансляции и поворота. Один из возможных путей перехода между конфигурациями, представленный на рис. 1, указывает на малость активационного барьера. Это позволяет предположить равенство концентраций указанных различных изомеров в атмосферной плазме, а также высокую вероятность конфигурационных переходов при движении атомов в комплексе. Заметим, что сканирование поверхности потенциальной энергии с релаксацией позиций атомов, выполненное при построении графика на рис. 1, не позволяет точно рассчитать конфигурацию активированного комплекса и дает оценку сверху для энергии активации. Кроме того, преодоление барьера может ускоряться за счет туннельного эффекта, связанного с квантовым характером движения легких атомов. Возможно также существование других координат реакции, которым в настоящей работе не было уделено внимания. Однако можно утверждать, что энергия активации конфигурационного перехода мала, а вероятность переходов высока при характерных для тропосферы температурах.

Аналогично путем поворота фрагментов относительно линий водородных связей можно получить новые структуры изомеров $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ для всех $n \geq 2$. Идентификация подобных структур в ходе моделирования затруднительна, а целесообразность их отдельного исследования неочевидна, поэтому данные изомеры в настоящей работе считались идентичными. Не были также учтены различия структур, переход между которыми связан с обменом протоном между соседними молекулами воды в реакциях вида $\text{H}-\text{O} \cdots \text{H} \rightleftharpoons \text{H} \cdots \text{O}-\text{H}$. Для этого при расчете значений векторов межатомных расстояний, входящих в выражение (10), были рассмотрены только расстояния между атомами кислорода, а атомы водорода при установлении идентичных конфигураций исключались из рассмотрения.

При данном подходе к отбору конфигураций комплексы H_5O_2^+ и $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ характеризуются однозначно определенной структурой, для кластеров $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ было найдено 3 различных изомера, для $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_5$ — 20 изомеров, а для $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ — 27 изомеров. Для дальнейшего упрощения анализа при $n > 4$ среди всех рассчитанных структур были отобраны изомеры, потенциальная энергия которых отличается от энергии глобального минимума ППЭ не более чем на 0.3 эВ ($\sim 10k_B T$ при комнатной температуре $T = 300$ К; k_B — постоянная Больцмана). Изображения всех отобранных таким образом конфигураций комплексов представлены на рис. 2¹⁾.

3.2. Характер межмолекулярного взаимодействия в комплексах $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$

Взаимодействуя с молекулами воды, протон образует ковалентную связь с одной молекулой (ион гидрония H_3O^+) или двумя молекулами (ион Цунделя H_5O_2^+). На всех структурах на рис. 2 эти ионы выделены сплошными красными линиями. Положительный заряд при этом распределяется между атомами водорода, входящими в состав иона, практически равномерно. С ближайшими соседними молекулами воды, выделенными на рис. 2 зелеными штриховыми линиями, ионы взаимодействуют преимущественно электростатически, образуя при этом водородные связи с незначительной долей ковалентной составляющей. Об этом свидетельствуют небольшой перенос заряда между фрагментами, который согласно анализу населенностей по Малликену составляет для данных молекул воды от +0.04e до +0.16e

¹⁾ Структурные данные доступны в формате XYZ по ссылке [79].

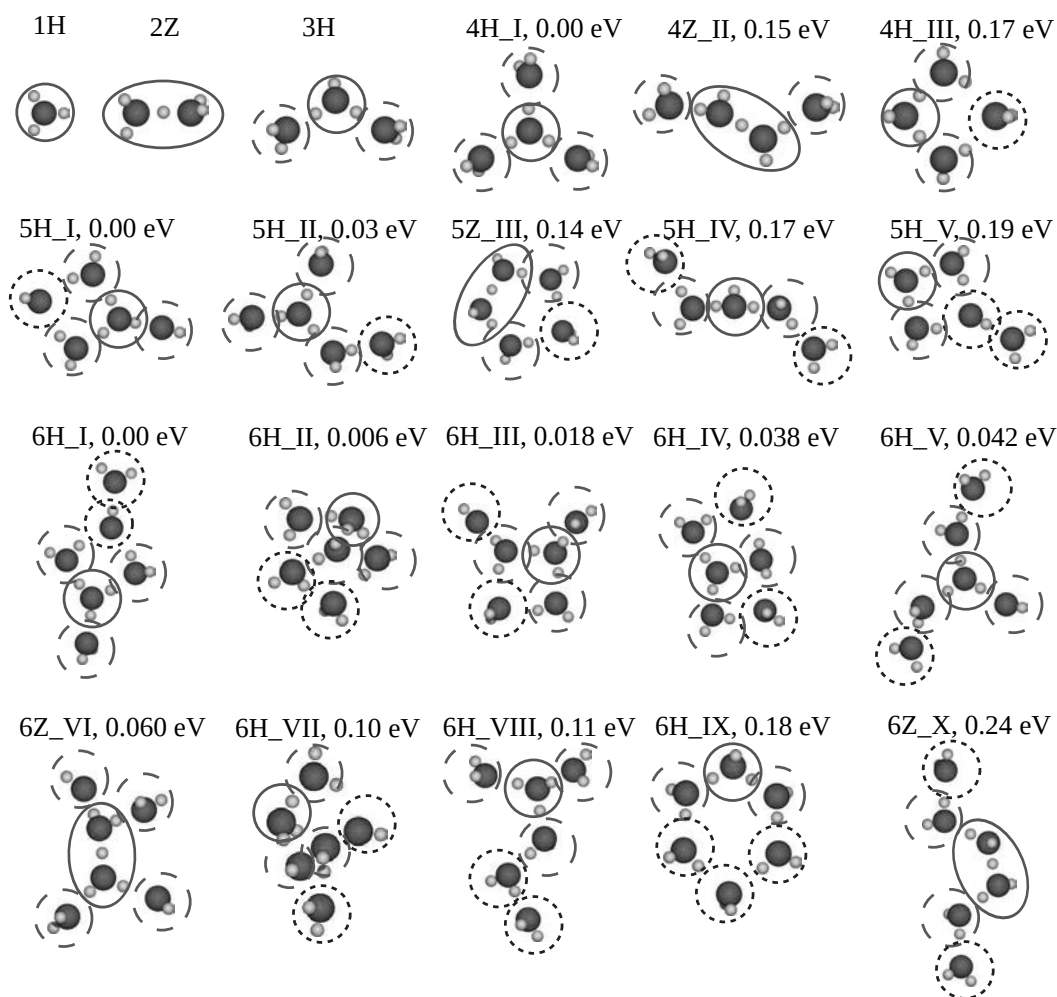


Рис. 2. Структуры $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, рассчитанные для $n = 2-6$. Ионы гидроксония H_3O^+ и ионы Цунделя H_5O_2^+ выделены красными сплошными линиями. Ближайшие молекулы воды, связанные с этими ионами водородными связями, обозначены зелеными штриховыми линиями. Молекулы воды, не образующие водородных связей с ионами, но связанные с другими нейтральными молекулами, обозначены синими пунктирными линиями. Для обозначения каждой из структур использован формат nI_N , где n — количество молекул воды в составе комплекса; $I = \langle \text{H} \rangle$ или $\langle \text{Z} \rangle$, если структура комплекса включает ион гидрония или ион Цунделя; N — порядковый номер изомера при сортировке по возрастанию энергии, записанный римскими цифрами. Для конфигураций с несколькими изомерами указано значение энергии данного изомера относительно глобального минимума ППЭ

(e — элементарный заряд), и небольшие значения индексов Вайберга–Майера (от 0.14 до 0.24). Длины водородных связей при этом в среднем составляют 1.530 Å, что намного больше длины ковалентной связи в ионах Цунделя (1.196 Å) и гидроксония (0.978 Å).

Начиная с $n = 4$, в структурах комплекса могут появляться молекулы воды, не образующие связей с атомами водорода, входящими в состав центрального иона. Эти молекулы, обозначенные на рис. 2 синими пунктирными линиями, непосредственно взаимодействуют с нейтральными молекулами воды, входящими в состав комплекса. Вклад обменного взаимодействия в образованные при этом водородные

связи пренебрежимо мал, перераспределения заряда между молекулой и ионным фрагментом не происходит, а значения индексов Вайберга–Майера равны нулю с точностью порядка 10^{-2} . Длина водородной связи между данной молекулой и связанной с ней молекулой воды, входящей в состав ионного фрагмента, в среднем составляет 1.849 Å, т. е. больше, чем для молекул, связанных непосредственно с центральным ионом H_3O^+ или H_5O_2^+ . Для комплексов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ длины водородных связей между нейтральными молекулами изменяются от 1.655 Å до 2.082 Å, что приблизительно соответствует длинам связей в нейтральных молекулярных кластерах $(\text{H}_2\text{O})_n$ [80–82].

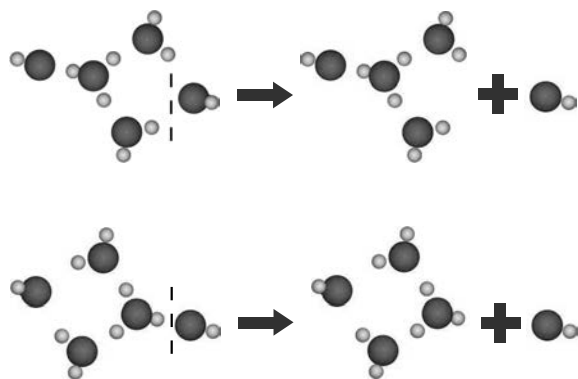


Рис. 3. Примеры выбора конфигураций комплексов при расчете энергии связи

Энергии связи молекулы воды с фрагментом иона $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ вычислялись по формуле (9). При этом среди всех возможных изомеров $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ выбирались структурно наиболее близкие комплексу $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ после удаления из его состава соответствующей молекулы воды. Несколько примеров выбора изомеров при расчете энергии связи представлены на рис. 3.

Абсолютные значения энергий связи для молекул, связанных непосредственно с ионом, в среднем на 0.15 эВ превышают значения, рассчитанные для молекул, связанных с другими нейтральными молекулами. Это позволяет предположить, что предпочтительными для реакции распада комплексов являются каналы, связанные с отделением слабо связанных фрагментов, а именно крайних молекул воды, не имеющих непосредственных связей с центральным ионом. Энергия водородных связей между нейтральными молекулами воды зависит от размера комплекса и составляет в среднем -0.603 эВ для $n = 5$ и -0.531 эВ для $n = 6$. Эти значения близки по величине энергиям связи молекул воды в кластерах $(\text{H}_2\text{O})_n$ при $n \geq 3$, которые по данным [83] составляют $-(0.49-0.54)$ эВ, но заметно отличаются от энергии связи молекул воды в димере, равной -0.23 эВ. Можно предположить, что ввиду экранирования электрического поля центрального иона ближайшими соседними молекулами воды на малых расстояниях вклад этого поля в энергию взаимодействия молекулы H_2O с ионным фрагментом $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ незначителен.

При увеличении расстояния между ионом $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ и молекулой воды потенциальная энергия системы монотонно возрастает. Для $n = 2$ и 3 было выполнено исследование ППЭ при пошаговом увеличении расстояния между фрагментами с релаксацией позиций атомов на каждом шаге.

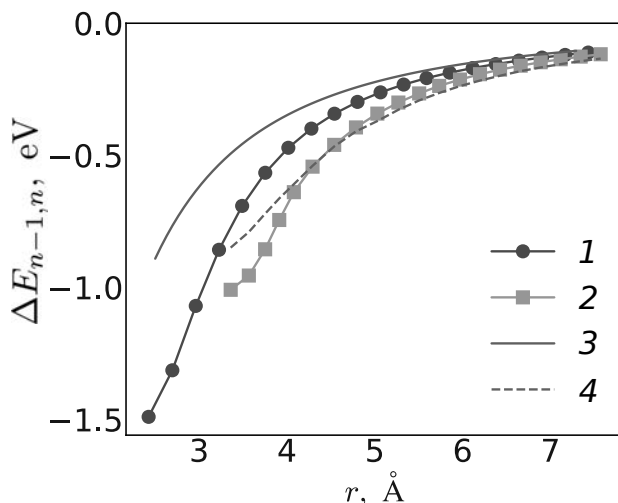


Рис. 4. Зависимости потенциальной энергии комплекса от расстояния между фрагментами, рассчитанные по формулам (9) (метод MP2, кривые 1, 2) и (11) (аналитический расчет, кривые 3, 4). Расчеты методом MP2 выполнены вдоль предполагаемых координат реакций $\text{H}_5\text{O}_2^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$ (кривая 1) и $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{H}_5\text{O}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$ (кривая 2), причем в качестве расстояния между фрагментами принималось расстояние между их центрами масс. Кривая 3 соответствует расположению заряда в центре масс фрагмента $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$, а при построении кривой 4 предполагалось, что заряд локализован в центре масс иона гидрония, смещенного относительно центра масс фрагмента $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$

Рассчитанные зависимости потенциальной энергии комплексов от расстояния между центрами масс фрагментов представлены на рис. 4, в качестве нулевой при этом была взята суммарная потенциальная энергия невзаимодействующих фрагментов. Для сравнения на рис. 4 представлена также энергия электростатического взаимодействия точечного иона с диполем, расположенных на расстоянии r_{id} :

$$E_{id} = \frac{ed}{r_{id}^2}. \quad (11)$$

Все величины в (11) задаются в атомных единицах, используется рассчитанное в настоящей работе значение дипольного момента молекулы воды $d = 0.713$ ат. ед., которое хорошо согласуется с экспериментальным 0.723 ат. ед. [84].

Анализ зависимости потенциальной энергии от расстояния между фрагментами позволяет сделать вывод о существенной (более 40%) погрешности оценки по формуле (11). Для рассмотренных ионов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 2, 3$, этот эффект наиболее заметен на малых расстояниях $r \leq 5$ Å и убывает с увеличением r . Различие рассчитанных методом MP2 и полученных с использованием аналитической оцен-

ки (11) данных может быть связано с пренебрежением в оценках поляризационным и обменным взаимодействиями фрагментов, вкладами мультипольных моментов в электростатический потенциал, отталкиванием молекул воды на малых расстояниях и другими факторами. С учетом того, что вклады от перечисленных факторов убывают с увеличением расстояния быстрее, чем $1/r^2$, причина уменьшения погрешности оценки по формуле (11) на больших расстояниях становится очевидной. Отметим также чувствительность результатов оценки по формуле (11) к выбору метода расчета расстояния r_{id} , связанного с локализацией точечного иона. В настоящей работе рассматривалось два возможных варианта вычисления r_{id} . В первом случае предполагалось, что заряд локализован в центре масс ионного фрагмента, причем $r_{id} = r$ (кривая 3 на рис. 4). Согласно результатам *ab initio* вычислений в комплексе $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ заряд преимущественно локализован на ионе гидрония H_3O^+ , положение которого смещено относительно центра масс фрагмента $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$. Поэтому при оценке по формуле (11) для данного комплекса считалось, что положение точечного заряда совпадает с положением центра масс иона H_3O^+ . При этом точечный заряд оказывается смещен относительно центра масс фрагмента $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $r \neq r_{id}$. Существенное различие полученных зависимостей (кривые 3 и 4 на рис. 4) указывает на ограничения модели точечного иона для комплексов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$. Изменения структуры ионного фрагмента в процессе диссоциации может сопровождаться перераспределением заряда между соседними атомами, поэтому выбор локализации точечного заряда в оценках (11) не имеет строгого обоснования. С увеличением расстояния точность оценки возрастает, и при выполнении условия $r/R > 3$ погрешность не превышает 10%. Здесь R — характерный размер комплекса $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, определяемый расстоянием от центра масс до ядра крайнего атома водорода.

3.3. Конфигурационные превращения изомеров

Хорошо известно, что атомы и молекулы в нейтральных наноклстерах воды весьма подвижны при сравнительно низких температурах. Теоретические вычисления [85, 86] и результаты экспериментов [87] свидетельствуют о том, что кластеры испытывают плавление уже при температурах менее 200 К. О высокой подвижности молекул воды в комплексах $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ для $5 \leq n \leq 22$ известно из ра-

бот [50, 52], где было показано, что уже при температурах 100–150 К возможны структурные переходы между различными изомерами. Этот факт позволяет предположить возможность непрерывных конфигурационных переходов между близкими по энергии изомерами, сопровождаемых практически свободным движением молекул воды вокруг центрального иона. Учитывая частично ковалентный характер межатомного взаимодействия, возможно также предположить, что такое движение может быть ограничено для молекул воды, связанных непосредственно с центральным ионом. При этом движение молекул воды в ионах и переходы между различными конфигурациями могут быть замедлены. Вероятности таких переходов при заданной температуре определяются соответствующими энергиями активации, величину которых можно оценить путем сканирования ППЭ. Для комплексов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ и $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ конфигурационные переходы между изомерами всегда обусловлены движением связанных с центральным ионом молекул воды. Сканирование ППЭ для этих комплексов выполнялось при пошаговом изменении одной из внутренних координат молекулы (межатомных расстояний или валентных углов) с релаксацией остальных внутренних координат. Результаты вычислений представлены на рис. 5.

Исследование ППЭ свидетельствует о сравнительно низкой энергии активации движения молекул воды вокруг центрального иона, максимальное значение которой составляет 0.3 эВ для комплекса $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3$. При температуре 300 К значение аррениусовской экспоненты составляет от $\sim 10^{-5}$ для движения в соответствии с рис. 5а до 0.17 при переходе $4\text{H_III} \rightarrow 4\text{Z_II}$ (рис. 5с). Поскольку движения молекул воды, связанные с разрывом сильной водородной связи с ионом гидрония (рис. 5а, б), характеризуются энергией активации $E_a \gg k_B T$, вероятность таких процессов достаточно низка и движение вдоль данной степени свободы является колебательным. Можно предположить, что при подсчете статистической суммы для данной степени свободы допустимо применение гармонического приближения. Движения, соответствующие переходам $4\text{Z_II} \rightarrow 4\text{H_I}$ и $4\text{Z_II} \rightarrow 4\text{H_III}$ (рис. 5б и 5с), связаны с разрывом сильной водородной связи с ионом Цунделя и характеризуются энергией активации $E_a \sim 0.08 \text{ эВ} \approx 3k_B T$. По-видимому, движения в этом направлении не могут считаться ни гармоническими колебаниями, ни свободными вращениями. Превращение изомеров $4\text{H_III} \rightarrow 4\text{Z_II}$ связано с разрывами сравнительно более слабых водородных связей между двумя нейтральными молеку-

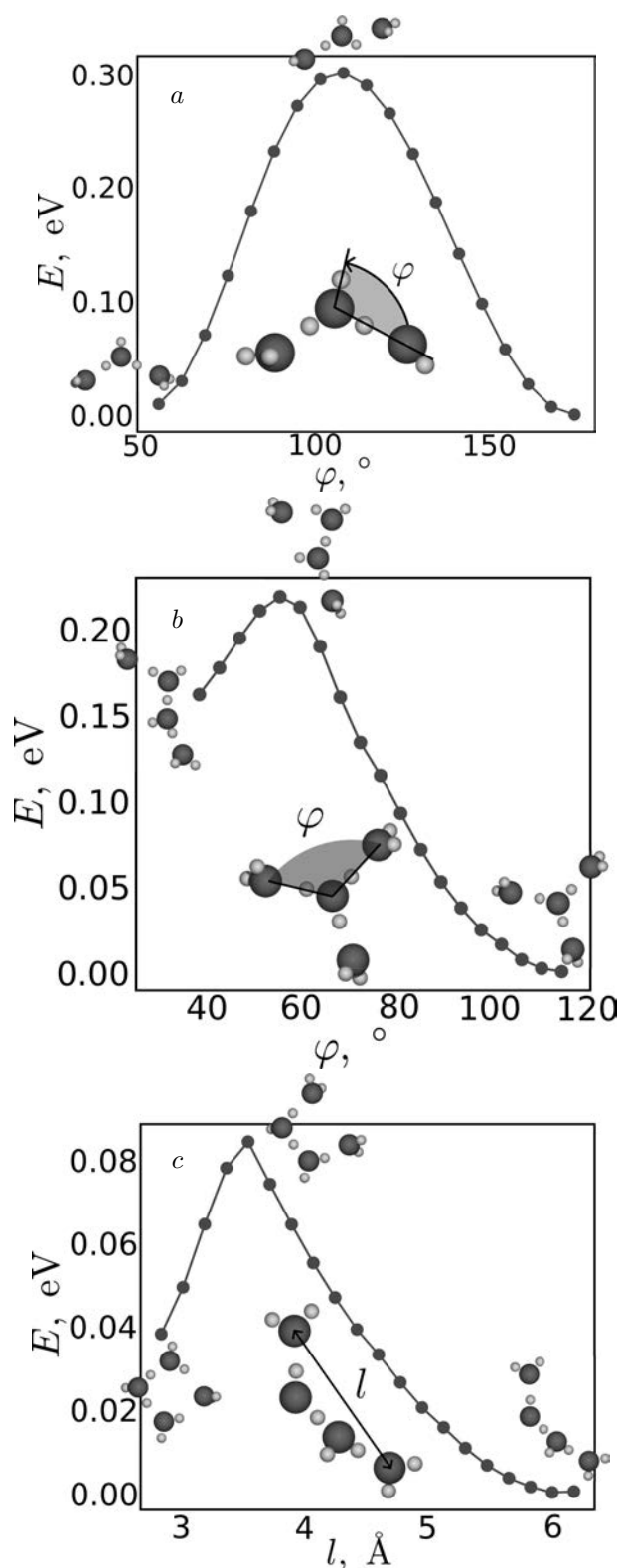


Рис. 5. Зависимости потенциальной энергии комплексов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ (a) и $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ (b, c) от расположения крайних молекул воды относительно центрального иона. Сканирование ППЭ для комплексов выполнялось в направлениях предполагаемых координат реакций $4\text{H_I} \rightleftharpoons 4\text{Z_II}$ (b) и $4\text{Z_II} \rightleftharpoons 4\text{H_III}$ (c)

лами воды и характеризуется энергией активации $E_a \sim 0.04 \text{ эВ} \sim k_B T$. При расчете статистической суммы для таких движений приближение свободных вращений может оказаться более пригодным, чем гармоническое.

Количество сильных водородных связей, которые могут возникнуть между ионами и соседними с ними молекулами воды, не превышает трех для гидрония и четырех для иона Цунделя. Поэтому с увеличением размеров комплексов количество молекул воды, связанных более слабыми связями с другими нейтральными молекулами, возрастает. Так, структура каждого из изомеров $n = 5$ включает не менее одной такой молекулы, а для комплексов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ количество таких молекул почти всегда равно двум. Исключение составляет изомер 6Z_VI , у которого все четыре крайние молекулы воды связаны с ионом Цунделя непосредственно. Однако расчеты показывают, что и для этого иона движение крайних молекул вокруг центра характеризуется сравнительно низкой энергией активации. Представленные на рис. 6 результаты сканирования ППЭ в направлениях предполагаемых координат переходов $5\text{H_I} \rightleftharpoons 5\text{H_II}$ и $6\text{H_III} \rightleftharpoons 6\text{Z_VI}$ показывают, что энергии активации таких переходов по величине близки к энергии теплового движения атомов.

Использованная методика оценки энергии активации конфигурационных переходов и вращательных движений крайних молекул относительно центрального иона не претендует на высокую точность, а полученные значения энергий можно рассматривать как оценки сверху. Тем не менее представленные данные позволяют сформулировать следующие важные утверждения. Гармоническое приближение неправомерно для описания внутренних движений молекул воды в комплексах для любых значений $n \geq 1$ при температуре 300 К. Энергии активации внутренних вращений молекул воды и более крупных фрагментов комплексов относительно линий водородных связей соизмеримы по величине со средней энергией теплового движения атомов. Ближайшие соседние молекулы связаны с центральным ионом сильными водородными связями, преимущественно электростатическими с небольшой долей ковалентной составляющей. Энергия этих связей достаточно высока для ограничения вращения молекул вокруг центрального иона.

С увеличением размеров комплексов до $n \geq 4$ в структурах появляются молекулы воды, не связанные с центральным ионом непосредственно. Их соединение с фрагментом комплекса сопровождается образованием водородных связей с нейтральными

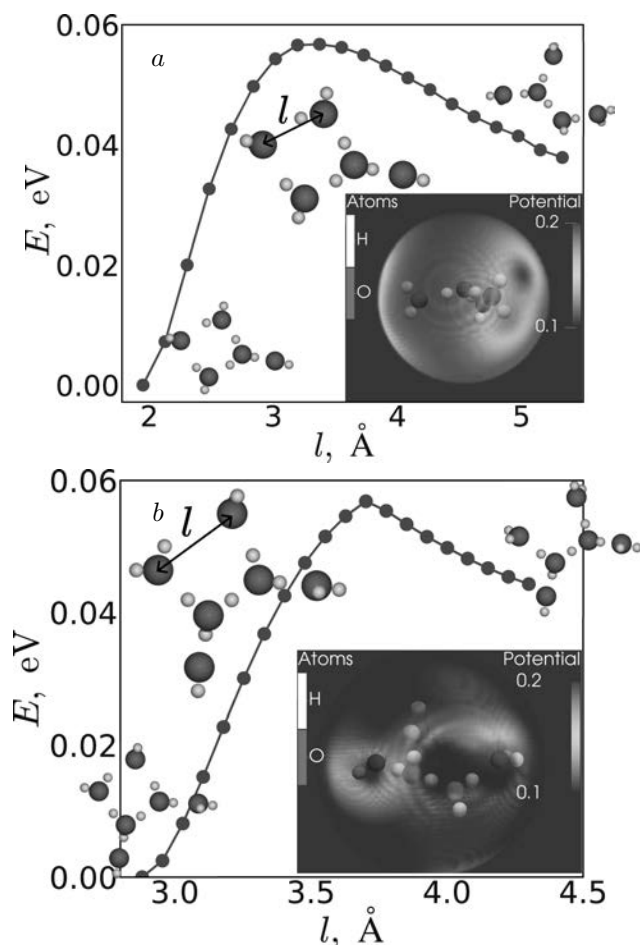


Рис. 6. Зависимости потенциальной энергии комплексов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_5$ (a) и $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ (b) от расположения крайних молекул воды относительно центрального иона. Сканирование ППЭ выполнено в направлениях предполагаемых координат реакций $5\text{H_I} \rightleftharpoons 5\text{H_II}$ и $6\text{H_III} \rightleftharpoons 6\text{Z_VI}$. На вставках изображены карты распределения электростатических потенциалов фрагментов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$, построенные на сферах радиусами $r = 4.5 \text{ \AA}$ и $r = 5.0 \text{ \AA}$, которые примерно равны расстояниям между центрами масс и наиболее удаленными от них атомами в ионных фрагментах $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ и $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_5$

ми молекулами воды, причем вращательное движение этих молекул относительно ионного фрагмента сравнительно легко активируется. Высокая подвижность молекул при этом обусловлена преимущественно электростатическим характером взаимодействия и малым изменением электростатического потенциала в направлении движения. По-видимому, при $T = 300 \text{ K}$ движение таких молекул относительно фрагмента комплекса может считаться колебательным только в радиальном направлении. При этом возможны многократные превращения между различными изомерами, имеющими близкие по величине значения потенциальной энергии. Данное

утверждение подтверждают результаты работ [50, 52], где в ходе исследований методом молекулярной динамики была показана возможность конфигурационных переходов уже при $100\text{--}150 \text{ K}$ при $n \geq 5$.

3.4. Термодинамические характеристики реакций рождения и гибели комплексов

Корректный расчет статистической суммы комплексов с учетом превращения изомеров, ангармонизма и квантового движения ядер легких атомов затруднителен. При этом из литературы известно, что хорошее согласие с экспериментом дают как расчеты, использующие для вычисления свободной энергии комплексов гармоническое приближение [28, 45, 46], так и вычисления классическим методом Монте-Карло [40]. В настоящей работе также уделено внимание возможности использования гармонического приближения для расчета статистических сумм и термодинамических характеристик реакций (1). Результаты сравнения с экспериментальными данными работ [6, 10–12] и вычислениями [45, 46] представлены в таблице.

Данные таблицы свидетельствуют о хорошем согласии результатов настоящей работы с данными расчетов [45, 46] и экспериментов [6, 10–12].

Представленные в таблице значения энтальпии выше табличного значения энтальпии испарения воды при нормальной температуре кипения [88] $\Delta h = 9.96 \text{ ккал/моль}$, однако приближаются к этому значению с увеличением размера комплекса. Так, рассчитанное значение $-\Delta H_{4,5} = 0.57 \text{ эВ}$ (13.14 ккал/моль) отличается от приведенного справочного значения на 3.1 ккал/моль , а $-\Delta H_{5,6} = 0.492 \text{ эВ}$ (11.35 ккал/моль) — на 1.4 ккал/моль . Рассчитанные значения энтропии близки по величине к значению постоянной Траутона $\Delta s = 21 \text{ ккал/моль}$, которое является неплохим приближением для энтропии испарения жидкостей при их температурах кипения при нормальных условиях [89]. Энтропию испарения воды при температуре кипения при нормальных условиях можно рассчитать более точно по известным значениям скрытой теплоты испарения и температуры кипения по формуле $\Delta s = \Delta h/T$. Подставляя данные для воды из [88], получим значение $\Delta s = 26 \text{ э.е.}$, которое также хорошо согласуется с расчетными данными из таблицы.

Сравнение с результатами экспериментов позволяет сделать вывод о допустимости в данном случае усреднения термодинамических характеристик реакций (1) по всем каналам с одинаковыми веса-

Таблица. Термодинамические характеристики реакций кластеризации (1), рассчитанные при температуре 300 К, в сравнении с расчетными и экспериментальными данными других авторов (энтропийная единица $1 \text{ э. е.} = 1 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$)

Реакция	$-\Delta E_{n-1, n}, \text{ эВ}$	$-\Delta G_{n-1, n}, \text{ эВ}$	$-\Delta H_{n-1, n}, \text{ эВ}$	$-\Delta S_{n-1, n}, \text{ э. е.}$
$\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_5\text{O}_2^+$	$1.49^a, 1.49\text{--}1.60^b)$	$1.12^a, 1.05\text{--}1.08^c)$	$1.51^a, 1.37\text{--}1.56^c)$	$30.0^a, 24.0\text{--}33.3^c)$
$\text{H}_5\text{O}_2^+ \rightarrow \text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3$	$1.01^a, 1.03\text{--}1.09^b)$	$0.57^a, 0.56\text{--}0.59^c)$	$0.90^a, 0.82\text{--}0.97^c)$	$26.2^a, 20.9\text{--}29.0^c)$
$\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow 4\text{H_I}$	$0.85^a, 0.87\text{--}0.93^b)$	$0.43^a)$	$0.76^a)$	$25.8^a)$
$\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow 4\text{Z_II}$	$0.70^a)$	$0.33^a)$	$0.68^a)$	$26.8^a)$
$\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow 4\text{H_III}$	$0.68^a)$	$0.12^a)$	$0.59^a)$	$36.4^a)$
$\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_4^d)$	$0.74^a)$	$0.30^a, 0.37\text{--}0.41^c)$	$0.68^a, 0.74\text{--}0.78^c)$	$29.7^a, 27.1\text{--}28.4^c)$
$4\text{H_I} \rightarrow 5\text{H_I}$	$0.616^a, 0.59\text{--}0.65^b)$	$0.080^a)$	$0.530^a)$	$34.6^a)$
$4\text{H_I} \rightarrow 5\text{H_II}$	$0.586^a)$	$0.171^a)$	$0.525^a)$	$27.2^a)$
$4\text{Z_II} \rightarrow 5\text{H_II}$	$0.738^a)$	$0.265^a)$	$0.606^a)$	$26.2^a)$
$4\text{Z_II} \rightarrow 5\text{Z_III}$	$0.625^a)$	$0.043^a)$	$0.533^a)$	$37.7^a)$
$4\text{Z_II} \rightarrow 5\text{H_IV}$	$0.597^a)$	$0.183^a)$	$0.503^a)$	$24.6^a)$
$4\text{H_III} \rightarrow 5\text{H_I}$	$0.789^a)$	$0.387^a)$	$0.701^a)$	$24.2^a)$
$4\text{H_III} \rightarrow 5\text{Z_III}$	$0.646^a)$	$0.255^a)$	$0.622^a)$	$28.2^a)$
$4\text{H_III} \rightarrow 5\text{H_V}$	$0.603^a)$	$0.188^a)$	$0.541^a)$	$27.0^a)$
$\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_4 \rightarrow \text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_5^d)$	$0.649^a)$	$0.197^a, 0.21\text{--}0.24^c)$	$0.570^a, 0.50\text{--}0.66^c)$	$28.7^a, 19.9\text{--}32.6^c)$
$5\text{H_I} \rightarrow 6\text{H_I}$	$0.558^a, 0.56\text{--}0.58^b)$	$0.101^a)$	$0.516^a)$	$31.9^a)$
$5\text{H_I} \rightarrow 6\text{H_II}$	$0.551^a)$	$0.169^a)$	$0.485^a)$	$24.2^a)$
$5\text{H_I} \rightarrow 6\text{H_III}$	$0.540^a)$	$0.254^a)$	$0.470^a)$	$16.6^a)$
$5\text{H_I} \rightarrow 6\text{H_IV}$	$0.519^a)$	$-0.019^a)$	$0.435^a)$	$34.8^a)$
$5\text{H_I} \rightarrow 6\text{H_VII}$	$0.456^a)$	$0.168^a)$	$0.414^a)$	$18.9^a)$
$5\text{H_II} \rightarrow 6\text{H_III}$	$0.570^a)$	$0.078^a)$	$0.490^a)$	$31.6^a)$
$5\text{H_II} \rightarrow 6\text{H_V}$	$0.554^a)$	$0.156^a)$	$0.511^a)$	$22.3^a)$
$5\text{H_II} \rightarrow 6\text{H_VI}$	$0.527^a)$	$0.220^a)$	$0.511^a)$	$22.3^a)$
$5\text{H_II} \rightarrow 6\text{H_VIII}$	$0.476^a)$	$0.077^a)$	$0.419^a)$	$26.3^a)$
$5\text{Z_III} \rightarrow 6\text{Z_IX}$	$0.526^a)$	$0.140^a)$	$0.439^a)$	$23.0^a)$
$5\text{H_IV} \rightarrow 6\text{H_V}$	$0.686^a)$	$0.245^a)$	$0.579^a)$	$25.7^a)$
$5\text{H_IV} \rightarrow 6\text{Z_X}$	$0.493^a)$	$0.056^a)$	$0.487^a)$	$33.1^a)$
$5\text{H_V} \rightarrow 6\text{H_I}$	$0.743^a)$	$0.300^a)$	$0.676^a)$	$29.0^a)$
$\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_5 \rightarrow \text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6^d)$	$0.553^a)$	$0.150^a, 0.14\text{--}0.18^c)$	$0.492^a, 0.47\text{--}0.56^c)$	$26.3^a, 22.2\text{--}30.3^c)$

Примечания.

^{a)} Данные, рассчитанные в настоящей работе.

^{b)} Результаты теоретических работ [45, 46].

^{c)} Экспериментальные данные из статей [6, 10–12].

^{d)} Усредненные по всем рассмотренным в настоящей работе каналам значения термодинамических характеристик реакций.

ми. Имеющаяся погрешность вычисления термодинамических характеристик может быть обусловлена использованием приближенной квантово-химической модели, выбранным способом усреднения, а также погрешностью гармонического приближения. Сравнение результатов вычисления энергии комплексов с расчетами других авторов, выполненных с использованием различных моделей, свидетельствует о том, что погрешность, связанная с выбо-

ром квантово-химической модели в данном случае составляет от 0.01 до 0.1 эВ. Из-за сильного ангармонизма погрешность вычисления энергии нулевых колебаний и энтропии осцилляторов имеет соизмеримую величину. При наличии накопительного эффекта для системы осцилляторов эта погрешность может давать существенный вклад в энтропию и энтальпию комплекса. Учитывая сложный характер относительного движения атомов в ком-

плексах $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, считаем, что вопрос о физических причинах хорошего согласия результатов расчета термодинамических характеристик реакций (1) в гармоническом приближении с экспериментальными данными требует дополнительного обсуждения.

Заметим, что вклад в энергию Гиббса реакции слагаемых, зависящих от внутренних движений атомов, практически не меняется с увеличением размера комплекса. Согласно таблице, с изменением n значения энтропии реакции (1) остаются постоянными в пределах погрешности экспериментов. Различия вычисленных значений энтропии реакций в большей степени связаны с выбором изомера, чем с размерами комплексов. Полученные при усреднении по конфигурациям значения энтропии практически не зависят от n . Потенциальная энергия и энтальпия реакции уменьшаются с увеличением n , при этом значение энтальпии реакции обычно оказывается немного больше значения потенциальной энергии, а разность $\Delta H_{n-1,n} - \Delta E_{n-1,n}$ в среднем составляет 0.06 эВ и слабо зависит от n . Следовательно, энергия Гиббса реакции определяется энергией связи молекулы воды с ионным фрагментом и некоторой поправкой, обусловленной внутримолекулярными движениями и слабо зависящей от размера комплекса в выбранном диапазоне n .

Независимость температурных слагаемых в энергии Гиббса от n можно объяснить, учитывая характер межмолекулярных взаимодействий в комплексах $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$. Для этого предположим, что присоединение молекулы воды к ионному фрагменту $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ не оказывает существенного влияния на внутренние движения молекул и атомов, которые как до, так и после реакции характеризуются большими амплитудами и сопровождаются конфигурационными переходами. В этом случае при расчете энтальпии и энтропии реакции вклады ионного фрагмента в характеристики продуктов реакции и реагентов взаимно компенсируются. Тогда для расчета энтропии реакции (1) возможно использование упрощенной модели, исключающей из рассмотрения внутренние движения фрагментов и учитывающей только их относительное движение. При не слишком малых значениях n ионный фрагмент можно считать тяжелым и неподвижным. Радиальные движения молекулы воды относительно центра масс иона будем считать гармоническими колебаниями, а вращения молекулы как вокруг иона, так и вокруг собственного центра масс будем считать свободными. При этом мы предполагаем малость соответствующих энергий активации, что справедливо для $n \geq 5$. Внутренние движения

комплекса $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, которые были учтены при подсчете энтропии реакции (1) в рамках данной модели, схематически представлены на рис. 7.

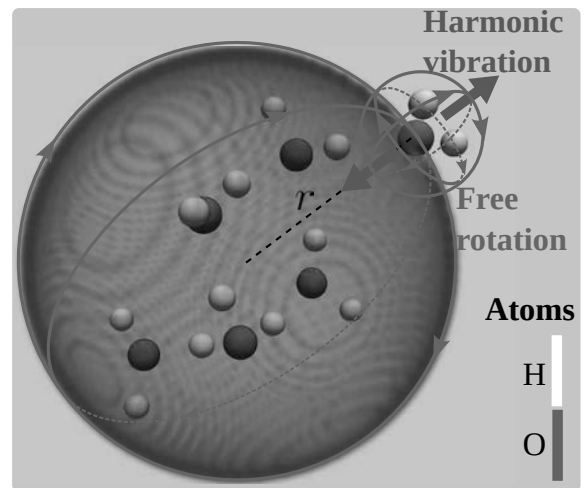


Рис. 7. Внутренние движения комплекса $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, которые были учтены при расчете энтропии реакции (1) в рамках упрощенной модели, на примере комплекса $6\text{H}_2\text{O}^+$

Для не слишком малых кластеров ($n \geq 2$) частота радиальных гармонических колебаний молекул воды принимает значения примерно от 100 до 300 см^{-1} . Рассчитанные в рамках упрощенной модели значения колебательной энтропии дают малый вклад в энтропию реакции, поэтому использование среднего значения частоты $\omega \approx 200 \text{ см}^{-1}$ не приводит к появлению значительной погрешности.

Чтобы определить изменение внутренней энергии комплекса в ходе реакции (1) для оценки энтальпии, воспользуемся выражением (5), которое без учета внутренней структуры и внутримолекулярных движений фрагментов примет вид

$$U_{n-1,n} = E_{n-1,n} + \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (12)$$

При этом сразу получаем, что при 300 К энтальпия $H_{n-1,n} = U_{n-1,n} + k_B T$ будет отличаться от энергии связи $E_{n-1,n}$ на величину $k_B T + 0.5\hbar\omega \approx 0.05 \text{ эВ}$. Эта величина соответствует разнице 0.06 эВ, рассчитанной ранее с учетом всех внутренних степеней свободы в гармоническом приближении.

Поскольку предполагается, что в ходе реакции (1) энтропия фрагмента $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ не меняется, энтропия реакции полностью определяется изменением энтропии молекулы воды вследствие образования или разрыва связи:

$$\Delta S_{n-1,n} = S_{\text{vib}} + S_{\text{rot}} - S_{\text{trans},0} - S_{\text{rot},0}, \quad (13)$$

где S_{vib} и S_{rot} — колебательная и вращательная энтропии молекулы воды, связанной с ионным фрагментом $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ в комплексе $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $S_{trans,0}$ и $S_{rot,0}$ — энтропии свободных вращательного и поступательного движений молекулы, не связанной с ионом. Слагаемые из правой части (13) вычислялись с использованием уравнений (6)–(8), определяющих значение статистической суммы системы независимых осцилляторов и ротаторов с учетом поступательного движения, согласно выражениям

$$\begin{aligned} S_{trans,0} &= k_B \ln \left[\frac{ek_B T}{p} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right], \\ S_{rot,0} &= \frac{1}{2} k_B \ln \left[\left(\frac{2k_B T}{\hbar^2} \right)^3 I_{0A} I_{0B} I_{0C} \right], \\ S_{rot} &= \frac{1}{2} k_B \ln \left[\left(\frac{2k_B T}{\hbar^2} \right)^3 I_{0A} I^2 \right], \\ S_{vib} &= k_B \left\{ \ln \left[\frac{1}{1 - \exp[-\hbar\omega/(k_B T)]} \right] + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\hbar\omega/(k_B T)}{\exp[\hbar\omega/(k_B T)] - 1} \right\}, \end{aligned} \quad (14)$$

где давление $p = 1$ бар, I_{0A} , I_{0B} , I_{0C} — главные моменты инерции свободной молекулы H_2O , первый из которых соответствует вращению вокруг оси симметрии, $I = mr^2$ — момент инерции вращения молекулы вокруг фрагмента $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$, r — расстояние между центрами масс фрагмента и связанной с ним молекулы воды в комплексе $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, а m — масса молекулы H_2O .

Значения энтропии поступательного и вращательного движений свободной молекулы, $S_{trans,0} \approx 34.7$ э.е. и $S_{rot,0} \approx 10.7$ э.е., не зависят от размеров комплекса. Величина колебательной энтропии $S_{vib} \approx 2.1$ э.е. может меняться с изменением n в случае зависимости частоты ω от размера комплекса. В выбранном приближении эта зависимость не учитывается, что не может оказать существенного влияния на результат ввиду того, что $S_{vib} \ll \Delta S_{n-1,n}$. Величина энтропии свободного вращения молекулы относительно центра масс фрагмента $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ в комплексе $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ определяется моментом инерции $I \propto r^2 \sim n^{2/3}$. Заметим, что ввиду медленного возрастания логарифмической функции $S_{rot}(n)$, увеличение размера комплекса в диапазоне $n = 2, \dots, 6$ слабо сказывается на вращательной энтропии. Для рассмотренных кластеров при $n \geq 2$ значение r изменялось от 3.3 для H_5O_2^+ до 5.1 для структуры $6Z_X$, причем значения вращательной энтропии

составляли от $S_{rot} \approx 20.5$ э.е. в первом случае до $S_{rot} \approx 22.2$ э.е. во втором. Таким образом, по крайней мере для $2 \leq n \leq 6$, в пределах погрешности модели и экспериментов можно считать энтропию не зависящей от n . Анализ экспериментальных данных [11, 12] указывает на справедливость данного утверждения и в более широком диапазоне $n \leq 9$. Используя среднее значение $S_{rot} \approx 21.4$ э.е., получаем энтропию реакции $-\Delta S_{n-1,n} \approx 21.9$ э.е., что неплохо согласуется с экспериментальными данными [6, 10–12], с результатами вычислений в гармоническом приближении, полученными в настоящей работе и в [45, 46], а также с данными моделирования методом Монте-Карло [40]. Хорошее согласие результатов моделирования и экспериментальных данных свидетельствует в пользу правильности предположения о слабом изменении энтропии фрагментов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ в ходе реакции (1) и о незначительном вкладе этого изменения в энтропию реакции при любых n .

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При теоретическом исследовании реакций кластеризации и распада ионно-молекулярных комплексов (1) возникают трудности, связанные с ангармоническим характером внутренних движений атомов, а также с необходимостью выявления и анализа большого количества изомеров, слабо различающихся по энергиям. Полученные в настоящей работе данные для кластеров малых размеров $n = 2–6$ указывают на возможность упрощения данной задачи с использованием следующих приближений.

Анализ характеристик реакции (1) для множества различных каналов, возникающих для различных изомеров, может быть заменен анализом усредненных характеристик, при расчете которых вклады всех близких по энергиям изомеров учитываются с одинаковым весом. При этом изомеры, структуры которых могут быть совмещены при повороте фрагментов относительно линий водородных связей, можно приближенно считать эквивалентными.

В ходе реакции (1) изменение энтропии фрагмента $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ незначительно, поэтому при расчете энтропии реакции может быть использована упрощенная модель с ограниченным количеством внутренних степеней свободы. В этой модели основной вклад в термодинамические характеристики реакции (1) дает изменение энергии нулевых колебаний и энтропии молекулы воды в результате ее связывания (или разрыва связи) с тяжелым ионным фрагментом. Предположения о колебательном

радиальном движении молекулы в комплексе $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ и ее свободном вращении относительно собственного центра масс и центра масс фрагмента $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ позволяют рассчитать энтропию реакции с приемлемой точностью.

Предположение о возможности использования перечисленных упрощающих допущений подтверждается хорошим согласием результатов приближенных оценок с результатами экспериментов [6, 10–12]. Также результаты приближенных оценок хорошо согласуются с результатами других расчетов, использующих различные приближения и методы. Анализировались теоретические результаты настоящей работы и работ [45, 46], где расчеты выполнялись в гармоническом приближении с учетом всех степеней свободы, а также данные [40], полученные методом Монте-Карло с учетом ангармонизма, но с использованием псевдопотенциалов и без учета квантового движения легких атомов. Предложенная упрощенная модель позволяет объяснить высокую точность вычисления термодинамических характеристик реакции (1) в рамках гармонического приближения. Данная модель может быть полезна при исследовании равновесных и кинетических характеристик реакции (1) с участием комплексов больших размеров, $n > 9$, для которых применение методов квантовой химии ограничено быстро возрастающей с ростом n вычислительной сложностью задачи.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Госкорпорации «Росатом» (государственный контракт от 20.04.2021 № Н.4з.241.09.21.1069).

ЛИТЕРАТУРА

- Q. Li, J. Jiang, and J. Hao, KONA Powder Particle J. **32**, 57 (2015).
- Б. М. Смирнов, *Физика глобальной атмосферы. Парниковый эффект, атмосферное электричество, эволюция климата*, Интеллект, Долгопрудный (2017).
- C. Leygraf, I. O. Wallinder, J. Tidblad, and T. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, John Wiley & Sons (2016).
- L. W. Sieck, J. T. Heron, and D. S. Green, Plasma Chem. Plasma Proces. **20**, 235 (2000).
- А. В. Филиппов, И. Н. Дербенев, Н. А. Дятко, С. А. Куркин, Г. Б. Лопанцева, А. Ф. Паль, А. Н. Старостин, ЖЭТФ **152**, 293 (2017).
- P. Kebarle, S. K. Searles, A. Zolla, J. Scarborough, and M. Arshadi, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 6393 (1967).
- F. H. Field and D. P. Beggs, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1576 (1971).
- A. J. Cunningham, J. D. Payzant, and P. Kebarle, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 7627 (1972).
- Y. K. Lau, S. Ikuta, and P. Kebarle, J. Amer. Chem. Soc. **104**, 1462 (1982).
- M. Meot-Ner and C. V. Speller, J. Phys. Chem. **90**, 6616 (1986).
- K. D. Froyd and E. R. Lovejoy, J. Phys. Chem. A **107**, 9800 (2003).
- Y. Nakai, H. Hidaka, N. Watanabe, and T. M. Kojima, J. Chem. Phys. **144**, 224306 (2016).
- K. A. Servage, J. A. Silveira, K. L. Fort, and D. H. Russell, Phys. Chem. Lett. **5**, 1825 (2014).
- J. W. Shin, N. I. Hammer, E. G. Diken, M. A. Johnson, R. S. Walters, T. D. Jaeger, M. A. Duncan, R. A. Christie, and K. D. Jordan, Science **304**, 1137 (2004).
- K. Mizuse, N. Mikami, and A. Fujii, Angewandte Chemie International Edition **49**, 10119 (2010).
- T. F. Magnera, D. E. David, and J. Michl, Chem. Phys. Lett. **182**, 363 (1991).
- Z. Shi, J. V. Ford, S. Wei, and A. W. Castleman, J. Chem. Phys. **99**, 8009 (1993).
- C. E. Klotz, Z. Physik D Atoms, Mol. Clusters **21**, 335 (1991).
- H. A. Schwarz, J. Chem. Phys. **67**, 5525 (1977).
- M. H. Begemann, C. S. Gudeman, J. Pfaff, and R. J. Saykally, Phys. Rev. Lett. **51**, 554 (1983).
- M. H. Begemann and R. J. Saykally, J. Chem. Phys. **82**, 3570 (1985).
- M. Gruebele, M. Polak, and R. J. Saykally, J. Chem. Phys. **87**, 3347 (1987).
- D.-J. Liu, N. N. Haese, and T. Oka, J. Chem. Phys. **82**, 5368 (1985).
- D.-J. Liu and T. Oka, J. Chem. Phys. **84**, 1312 (1986).
- L. I. Yeh, M. Okumura, J. D. Myers, J. M. Price, and Y. T. Lee, J. Chem. Phys. **91**, 7319 (1989).
- L. I. Yeh, Y. T. Lee, and J. T. Hougen, J. Molec. Spectr. **164**, 473 (1994).
- J. Tang and T. Oka, J. Molec. Spectr. **196**, 120 (1999).

28. J.-C. Jiang, Y.-S. Wang, H.-C. Chang, S.H. Lin, Y.T. Lee, G. Niedner-Schatteburg, and H.-Ch. Chang, *J. Amer. Chem. Soc.* **122**, 1398 (2000).
29. J. M. Headrick, E. G. Diken, R. S. Walters, N. I. Hammer, R. A. Christie, J. Cui, E. M. Myshakin, M. A. Duncan, M. A. Johnson, and K. D. Jordan, *Science* **308**, 1765 (2000).
30. G. E. Doublerly, R. S. Walters, J. Cui, K. D. Jordan, and M. A. Duncan, *J. Phys. Chem. A* **114**, 4570 (2010).
31. F. Agostini, R. Vuilleumier, and G. Ciccotti, *J. Chem. Phys.* **134**, 084303 (2011).
32. K. Mizuse and A. Fujii, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7129 (2011).
33. G. M. Chaban, J. O. Jung, and R. B. Gerber, *J. Phys. Chem. A* **104**, 2772 (2000).
34. M. Park, I. Shin, N. J. Singh, and K. S. Kim, *J. Phys. Chem. A* **111**, 10692 (2007).
35. M. Baer, D. Marx, and G. Mathias, *Chem. Phys. Chem.* **12**, 1906 (2011).
36. Q. Yu and J. M. Bowman, *J. Phys. Chem. A* **123**, 1399 (2019).
37. П. Робинсон, К. Холбрук, *Мономолекулярные реакции*, Мир, Москва (1975).
38. В. М. Замалин, Г. Э. Норман, В. С. Филинов, *Метод Монте-Карло в статистической термодинамике*, Наука, Москва (1977).
39. Д. Френкель, Б. Смит, *Принципы компьютерного моделирования молекулярных систем*, Научный мир, Москва (2013).
40. С. В. Шевкунов, *Ж. физ. химии* **78**, 1808 (2004).
41. K. Suzuki, M. Shiga, and M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.* **129**, 144310 (2008).
42. X. Z. Li, B. Walker, and A. Michaelides, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **108**, 6369 (2011).
43. C. L. Vaillant, D. J. Wales, and S. C. Althorpe, *Phys. Chem. Lett.* **10**, 7300 (2019).
44. Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц, *Теоретическая физика. Статистическая физика*, ч. 1, т. 5, Наука, Москва (1964).
45. Yangsoo Kim and Yongho Kim, *Chem. Phys. Lett.* **362**, 419 (2002).
46. A. V. Lebedev, *J. Analyt. Chem.* **74**, 1325 (2019).
47. S. M. Woodley, T. Lazauskas, M. Illingworth, A. C. Carter, and A. A. Sokol, *Faraday Discussions* **2011**, 593 (2018).
48. M. P. Hodges and D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **324**, 279 (2000).
49. R. A. Christie and K. D. Jordan, *J. Phys. Chem. A* **105**, 7551 (2001).
50. J.-L. Kuo and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **122**, 024516 (2005).
51. Y. Luo, S. Maeda, and K. Ohno, *J. Comput. Chem.* **30**, 952 (2009).
52. O. C. Nguyen, Y.-S. Ong, and J.-L. Kuo, *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 2629 (2009).
53. R. E. Kozack and P. C. Jordan, *J. Chem. Phys.* **96**, 3131 (1992).
54. M. P. Hodges and A. J. Stone, *J. Chem. Phys.* **110**, 6766 (1999).
55. <https://www-wales.ch.cam.ac.ukCCD.html>
56. Н. Н. Калиткин, *Численные методы*, БХВ-Петербург, Санкт-Петербург (2011).
57. T. D. Kühne, M. Iannuzzi, M. D. Ben et al., *J. Chem. Phys.* **152**, 194103 (2020).
58. A. H. Larsen, J. J. Mortensen, J. Blomqvist et al., *J. Phys.: Cond. Matt.* **29**, 273002 (2017).
59. S. Grimme, C. Bannwarth, and P. Shushkov, *J. Chem. Theory Comput.* **13**, 1989 (2017).
60. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
61. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
62. F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).
63. Chr. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1937).
64. D. Rappoport and F. Furche, *J. Chem. Phys.* **133**, 134105 (2010).
65. S. Grimme, *J. Comp. Chem.* **27**, 1787 (2006).
66. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
67. Y. Andersson, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 102 (1996).
68. E. C. Lee, H. M. Lee, P. Tarakeshwar, and K. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **119**, 7725 (2003).
69. J. S. Rao, T. C. Dinadayalane, J. Leszczynski, and G. N. Sastry, *J. Phys. Chem. A* **112**, 12944 (2008).

70. V. S. Bryantsev, M. S. Diallo, A. C. T. van Duin, and W. A. Goddard, *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 1016 (2009).
71. M. Del Ben, M. Schönherr, J. Hutter, and J. VandeVondele, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3753 (2013).
72. M. Del Ben, J. Hutter, and J. VandeVondele, *J. Chem. Phys.* **143**, 054506 (2015).
73. M. Feyereisen, G. Fitzgerald, and A. Komornicki, *Chem. Phys. Lett.* **208**, 359 (1993).
74. M. Del Ben, J. Hutter, and J. VandeVondele, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 2654 (2013).
75. S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Canad. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
76. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
77. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993).
78. Y. Zhao and D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Accounts* **120**, 215 (2008).
79. https://www.researchgate.net/publication/369203964_structuresxyz
80. S. Maheshwary, N. Patel, N. Sathyamurthy, A. D. Kul-karni, and S. R. Gadre, *J. Phys. Chem. A* **105**, 10525 (2001).
81. F. Yang, X. Wang, M. Yang, A. Krishtal, C. Van Alsenoy, P. Delarue, and P. Senet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 9239 (2010).
82. A. S. Bednyakov, N. F. Stepanov, and Yu. V. Novakovskaya, *Russ. J. Phys. Chem. A* **88**, 287 (2014).
83. S. S. Xantheas, *J. Chem. Phys.* **100**, 7523 (1994).
84. А. А. Радциг, Б. М. Смирнов, *Справочник по атомной и молекулярной физике*, Атомиздат, Москва (1980).
85. J. Rodriguez, E. J. Marceca, and D. A. Estrin, *J. Chem. Phys.* **110**, 9039 (1999).
86. W. A. Adeagbo and P. Entel, *Phase Transitions* **77**, 63 (2004).
87. C. Hock, M. Schmidt, R. Kuhnen, C. Bartels, L. Ma, H. Haberland, and B. v. Issendorff, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 073401 (2009).
88. И. К. Кикоин, *Таблицы физических величин. Справочник*, Атомиздат, Москва (1976).
89. Д. Эверет, *Введение в химическую термодинамику*, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВУХЪЯМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ДЛЯ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА

А. М. Дюгаев ^{а*}, П. Д. Григорьев ^{а,в**}

^а Институт теоретической физики имени Л. Д. Ландау Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

^в Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
119049, Москва, Россия

Поступила в редакцию 14 января 2023 г.,
после переработки 21 марта 2023
Принята к публикации 22 марта 2023 г.

Предложен новый метод определения расщепления уровней Δ в двухъямном одномерном потенциале. Найдены две функции-«партнеры»: одна симметричная Ψ_+ , другая антисимметричная Ψ_- . По ним из уравнения Шредингера найдены отвечающие им потенциалы $V_+(x)$ и $V_-(x)$ и энергии E_+^0 и E_-^1 . Уникальным свойством Ψ_+ и Ψ_- является тождественное равенство: $E_+^0 = E_-^1$, что дает возможность определить Δ по теории возмущений по параметру $V_+(x) - V_-(x)$. Для двухъямного осцилляторного потенциала получена формула для расщепления уровней, связывающая инстантонный и одноямный пределы. Этот результат может быть востребован в теории поля, где возможность получения инстантонных решений по теории возмущений неоднократно обсуждалась. Приведен ряд потенциалов, для которых удастся найти Δ без квазиклассического приближения. Рассмотрены сингулярные потенциалы типа воронок. Дано сравнение определенной нами Δ с результатами численного решения уравнения Шредингера для инстантонного потенциала.

DOI: 10.31857/S0044451023070027

EDN: GDEWQV

1. ВВЕДЕНИЕ

Двухъямные или инстантонные потенциалы хорошо известны и изучены как для физических приложений [1–3], так и для теории поля [4]. Анализировать эффект расщепления энергии квантового уровня на величину Δ обычно начинают с его определения в одной из ям потенциала $V(x)$ [5]. Вводят некоторый затравочный уровень ε_0 в одной из ям потенциала, который из-за туннелирования частицы в другую яму расщепляется на величину Δ . Прохождение частицы через барьер рассматривают в квазиклассическом приближении [5–7]. Точное значение Δ можно найти для ряда модельных потенциалов [8] или из численного решения уравнения Шредингера [9–14]. Такой путь от модельного потенциала $V(x)$ к Δ оказывается довольно долгим. Известно, что значение Δ определяется в основном волно-

вой функцией частицы при малых x , где потенциальный барьер максимален. Детальная зависимость $V(x)$ не так и важна. Отметим, что сейчас также активно развиваются алгоритмы и методы решения уравнения Шредингера с учетом квантовых шумов на квантовом компьютере [15, 16], но их физическая реализация пока возможна только моделированием на классическом компьютере.

В настоящее время хорошо известен факт, что в квантовой механике для потенциалов с двумя и более вырожденными минимумами энергия основного состояния содержит неаналитические члены инстантонного происхождения в дополнение к теории возмущений. Поэтому для изучения таких потенциалов предлагались различные методы. Чаще всего они основаны на добавлении (мульти)инстантонных вкладов, полученных из полуклассического расчета, что позволяет выписать приближенное выражение для энергии частицы в многоямных потенциалах в виде бесконечного ряда [17–19]. Для изучения инстантонных двухъямных потенциалов был также использован вариант полуклассической теории, основанной на так называемых флуктонных периоди-

* E-mail: dyugaev@itp.ac.ru

** E-mail: grigorev@itp.ac.ru

ческих траекториях в евклидовом времени, с последующим расчетом пертурбативных поправок с помощью диаграмм Фейнмана [20, 21]. Таким образом, несмотря на то, что проблема недостаточности теории возмущений для двухъямных потенциалов была указана очень давно [5], решение этой задачи до сих пор актуально.

2. ФОРМУЛИРОВКА МЕТОДА

Мы предлагаем [22] начинать не с моделирования $V(x)$ и последующего решения уравнения Шредингера для волновых функций частицы, а моделировать эти функции. Потенциал $V(x)$ для каждой функции свой. Он может быть легко найден из уравнения Шредингера простым дифференцированием [22, 23]. Оказывается полезным рассматривать не одно уравнение Шредингера, а два для двух функций-«партнеров», $\Psi_+(x)$ и $\Psi_-(x)$:

$$\begin{aligned} (V_+(x) - E_+^0) \Psi_+(x) &= \Psi_+''(x), \\ (V_-(x) - E_-^1) \Psi_-(x) &= \Psi_-''(x). \end{aligned} \quad (1)$$

Функция Ψ_+ симметрична, $\Psi_+(x) = \Psi_+(-x)$, и не имеет нулей. Поэтому энергия E_+^0 — это энергия основного состояния в потенциале $V_+(x)$. Функция Ψ_- антисимметрична, $\Psi_-(-x) = -\Psi_-(x)$. Она имеет узел при $x = 0$, поэтому E_-^1 — это энергия первого возбужденного состояния в потенциале $V_-(x)$. Мы хотим добиться тождественного равенства $E_+^0 = E_-^1$, которое выполняется в целой области параметров, характеризующих потенциалы $V_+(x)$ и $V_-(x)$. Это позволяет применять теорию возмущений по параметру $V_+(x) - V_-(x)$, а не решать секулярное уравнение, так как известно, что уровни разной симметрии могут пересекаться [5]. Изменение волновых функций не дает поправку к энергии в первом порядке теории возмущений. Поэтому $\Psi_-(x)$ имеет энергию E_+^1 в потенциале $V_+(x)$, которую можно выразить через

$$\delta V(x) \equiv V_+(x) - V_-(x),$$

а именно:

$$\Delta_+ \equiv E_+^1 - E_+^0 = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_-^2(x) \delta V(x) dx. \quad (2)$$

Аналогично для потенциала $V_-(x)$, его энергия основного состояния E_-^0 лежит ниже E_-^1 на величину

$$\Delta_- \equiv E_-^1 - E_-^0 = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_+^2(x) \delta V(x) dx. \quad (3)$$

Предлагаемая конструкция может показаться нефизической, так как пару функций-«партнеров»

$\Psi_+(x)$ и $\Psi_-(x)$ с указанными свойствами или трудно найти, или они окажутся слишком экзотическими. Мы таких функций нашли очень много. Рассмотрим некоторые из них,

$$\begin{aligned} \Psi_+(x) &= A_+ \exp[-F(x)] \operatorname{ch}(x_0 x), \\ \Psi_-(x) &= A_- \exp[-F(x)] \operatorname{sh}(x_0 x). \end{aligned} \quad (4)$$

Четная функция $F(x) = F(-x)$ в уравнении (4) ограничена только необходимостью определить нормировочные постоянные A_+ , A_- . Потенциалы $V_{\pm}(x)$, соответствующие $\Psi_{\pm}(x)$ в уравнении (4), находятся из уравнения (1) дифференцированием [22]:

$$\begin{aligned} V_+(x) - E_+^0 &= V_F(x) - 2F'(x) x_0 \operatorname{th}(x_0 x) + x_0^2, \\ V_-(x) - E_-^1 &= V_F(x) - 2F'(x) x_0 \operatorname{cth}(x_0 x) + x_0^2, \\ V_F(x) &= [F'(x)]^2 - F''(x). \end{aligned} \quad (5)$$

Из уравнений (5) видно, что важное для нас тождество $E_+^0 = E_-^1$ действительно выполняется при любой функции $F(x)$ в уравнении (4). Из уравнения (5) можно найти функцию $\delta V(x)$, которая определяет величины Δ_+ , Δ_- в уравнениях (2) и (3):

$$\delta V(x) = V_+(x) - V_-(x) = \frac{4F'(x) x_0}{\operatorname{sh}(2x_0 x)}. \quad (6)$$

3. ОСЦИЛЛЯТОРНЫЙ ДВУХЪЯМНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Далее рассмотрим подробнее осцилляторный двухъямный потенциал, который определяет функцию $F(x)$ в уравнениях (4) и (5):

$$\begin{aligned} F(x) &= x^2/2, \quad E_+^0 = E_-^1 = 1 - x_0^2, \\ V_+(x) &= x^2 - 2x_0 x \operatorname{th}(x_0 x), \\ V_-(x) &= x^2 - 2x_0 x \operatorname{cth}(x_0 x), \\ \delta V(x) &= 4xx_0 / \operatorname{sh}(2x_0 x). \end{aligned} \quad (7)$$

В выбранной нами системе единиц осцилляторный спектр $E_n = 1 + 2n$, где n целое число. Этим объясняется появление энергии нулевых колебаний, равной 1, в энергиях $E_+^0 = E_-^1$ в уравнении (7). Предел $x_0 \gg 1$ отвечает потенциалам $V_+(x)$, $V_-(x)$ с глубокими ямами в точках $x_M = \pm x_0$ со значениями

$$V_+(x_0) \approx V_-(x_0) \approx -x_0^2.$$

Этот предел сильной «двухъямности» достигается уже при $x_0 = 2$ в уравнении (7), что видно на рис. 1. Параметры Δ_+ , $\Delta_- \approx 0.1$ при $x_0 = 2$. Малость Δ_+ , Δ_- связана с тем, что реальным параметром является не x_0 , а x_0^2 . Поэтому при $x_0 = 2$ величины

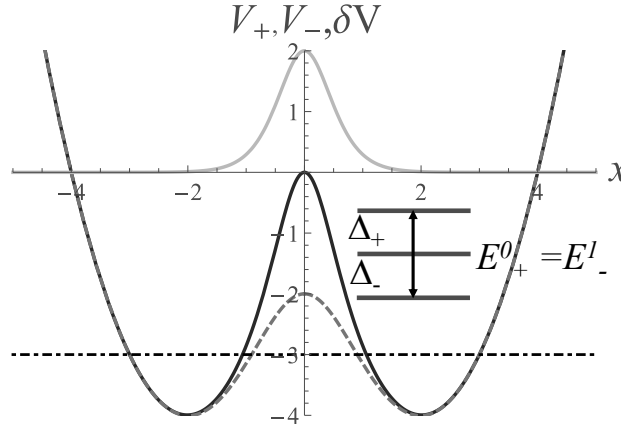


Рис. 1. (В цвете онлайн) Графики функций $V_+(x)$ (сплошная синяя линия), $V_-(x)$ (штриховая красная линия) и их разности $\delta V \equiv V_+ - V_-$ (сплошная зеленая линия), определенные в уравнении (7) при $x_0 = 2$. Значения $E_+^0 = E_-^1 = -3$, $\Delta_+ = 0.07165$, $\Delta_- = 0.1091$

Δ_+ , Δ_- экспоненциально малы. Из уравнений (2)–(4) и (7) следуют связи Δ_+ , Δ_- с параметром x_0 :

$$\begin{aligned}\Delta_+ &= 4x_0 A_-^2 \int_0^\infty \exp(-x^2) x \operatorname{th}(x_0 x) dx, \\ \Delta_- &= 4x_0 A_+^2 \int_0^\infty \exp(-x^2) x \operatorname{cth}(x_0 x) dx.\end{aligned}\quad (8)$$

Вычисление нормировочных функций $A_\pm^2$ сводится к взятию табличных интегралов [24]:

$$A_\pm^2 = \frac{2}{\sqrt{\pi} [\exp(x_0^2) \pm 1]}.\quad (9)$$

Предел $x_0 \gg 1$ удобно исследовать, выделив из функций $\operatorname{th}(x_0 x)$, $\operatorname{cth}(x_0 x)$ единицу:

$$\begin{aligned}\operatorname{th}(x_0 x) &= 1 - \frac{2}{\exp(2x_0 x) + 1}, \\ \operatorname{cth}(x_0 x) &= 1 + \frac{2}{\exp(2x_0 x) - 1}.\end{aligned}\quad (10)$$

Из уравнений (8)–(10) получаем

$$\begin{aligned}\Delta_\pm &= 2x_0 A_\mp^2(x_0) C_\pm(x_0), \\ C_\pm(x_0) &= 1 \mp \frac{1}{x_0^2} \int_0^\infty \frac{\exp(-z^2/4x_0^2) z dz}{\exp(z) \pm 1}.\end{aligned}\quad (11)$$

Приведем первые члены разложения $C_\pm$ по параметру «двухъямности» $x_0^{-2} \ll 1$:

$$\begin{aligned}C_+(x_0) &\approx 1 - \frac{\pi^2}{12x_0^2} \left(1 - \frac{21}{120} \frac{\pi^2}{x_0^2}\right), \\ C_-(x_0) &\approx 1 + \frac{\pi^2}{6x_0^2} \left(1 - \frac{\pi^2}{10x_0^2}\right).\end{aligned}\quad (12)$$

Из уравнений (11), (12) видно, что имеет место «медленное» разложение $\Delta_\pm$ по степеням $x_0^{-2} \ll 1$

и «быстрое» разложение по степеням $\exp(-x_0^2)$:

$$\Delta_\pm(x_0) = \frac{4x_0 \exp(-x_0^2) C_\pm(x_0)}{1 \mp \exp(-x_0^2)} \frac{1}{\sqrt{\pi}}.\quad (13)$$

При переходе от уравнения (8) к уравнениям (11), (13) не делалось приближений, это одни и те же выражения для $\Delta_\pm(x_0)$. Графики функций $C_\pm(x_0)$ и $\Delta_\pm(x_0)$ изображены на рис. 2 и 3.

Осцилляторный потенциал, и только он, обладает замечательным свойством, которое следует из уравнений (8), (9) в пределе $x_0 \rightarrow 0$. Параметры $\Delta_\pm(x_0)$ имеют конечное предельное значение, равное 2 при $x_0 \rightarrow 0$:

$$\begin{aligned}\Delta_+(x_0) &= 2(1 - x_0^2), \\ \Delta_-(x_0) &= 2(1 - x_0^2/3).\end{aligned}\quad (14)$$

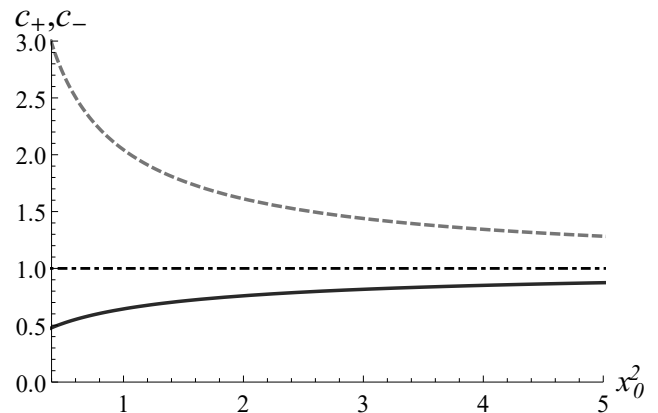


Рис. 2. (В цвете онлайн) Функции C_+ (сплошная синяя линия) и C_- (штриховая красная линия), заданные уравнением (11) и построенные в зависимости от x_0^2 , поскольку именно x_0^2 входит в уравнение (11). $C_\pm(x_0)$ с разных сторон стремятся к значению $C_\pm = 1$ при $x_0 \rightarrow \infty$ согласно уравнению (12)

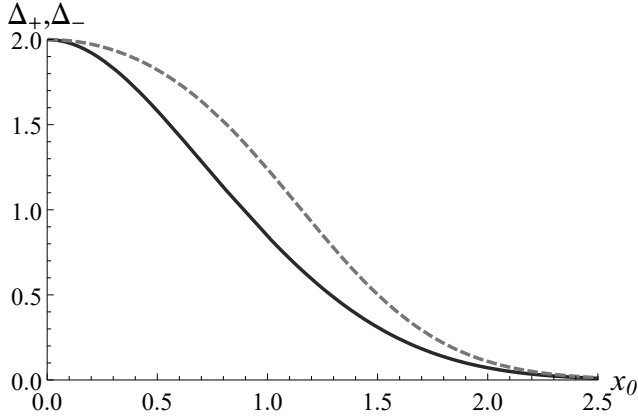


Рис. 3. (В цвете онлайн) Графики функций $\Delta_+(x_0)$ (сплошная синяя линия) и $\Delta_-(x_0)$ (штриховая красная линия), построенные на основе уравнений (8) и (9)

Это можно увидеть из уравнения (7): при $x_0 = 0$ разница потенциалов $\delta V(x) = 2$, а $\Delta_{\pm}$, определенные в уравнениях (2) и (3), равны 2 вследствие нормировки функций $\Psi_{\pm}(x)$. Старшие порядки теории возмущений задуляются из-за ортогональности волновых функций для состояний с разной энергией. Число 2 — это расстояние между нулевым и первым возбужденным уровнем в спектре осциллятора, поэтому $E_+^1 - E_+^0 = E_-^1 - E_-^0 = 2$ при $x_0 = 0$. Волновые функции $\Psi_{\pm}(x)$, с учетом (9), имеют при $x_0 \rightarrow 0$ конечным пределом правильно нормированные функции осциллятора. Функции $\Delta_{\pm}(x_0)$ изображены на рис. 3. Здесь мы столкнулись с интересным явлением, когда конструкция, основанная на теории возмущений, оказалась правильной практически во всей области параметров.

4. ОБОБЩЕНИЕ НА ДРОБНЫЕ СТЕПЕНИ

Обобщение точной модели двухъямного осциллятора возможно аналитически ценой потери экспоненциальных и степенных поправок при $x_0 \gg 1$. Первые исчезают, если не различать A_+^2 и A_-^2 , а вторые теряются после замены в уравнении (8) функций $\text{th}(x_0 x)$ и $\text{cth}(x_0 x)$ на 1. Но возникает общность, связанная со свободой выбора функции $F(x)$ в уравнении (4). Обобщение уравнений (4) и (8) имеет вид

$$\Delta = 2x_0 A^2 \exp[-2F(0)] = 2x_0 \Psi_+^2(0). \quad (15)$$

Можно также показать, что уравнение (15) верно и для общего потенциала из уравнения (5):

$$V_0(x) = V_F(x) - 2F'(x) x_0 \text{sign}(x). \quad (16)$$

Потенциалы $V_{\pm}(x)$, $V_0(x)$ разные, но расщепления Δ для них одинаковые в пределе $x_0 \rightarrow \infty$. Для осциллятора потенциал $V_0(x) = x^2 - 2x_0|x|$ исследован

при $x_0 \gg 1$ в [8]. В этом пределе Δ не отличается от $\Delta_+ = \Delta_-$ в уравнении (13).

Применим нашу теорию для частного случая $F(x) = |x|^{\nu}/\nu$ в уравнении (4):

$$\begin{aligned} \Psi_{\nu+}(x) &= A_{\nu} \exp(-|x|^{\nu}/\nu) \text{ch}(x x_0), \\ \Psi_{\nu-}(x) &= A_{\nu} \exp(-|x|^{\nu}/\nu) \text{sh}(x x_0). \end{aligned} \quad (17)$$

Функции $\exp(-|x|^{\nu}/\nu)$ исследовались нами ранее [22]. Они являются функциями основного состояния для потенциалов с энергией, равной нулю при всех $\nu \neq 2$. Потенциалы $V_{0\nu}$, соответствующие функциям в уравнении (17), находятся из уравнения (16):

$$V_{0\nu}(x) = |x|^{2\nu-2} - 2x_0|x|^{\nu-1} - (\nu-1)|x|^{\nu-2}, \quad (18)$$

а энергии, соответствующие функциям (17), равны

$$E_{\nu+}^0 = E_{\nu-}^1 = -x_0^2.$$

Нормировочная постоянная A_{ν} , одинаковая для $\Psi_{\nu\pm}$ в уравнении (17), вычислена методом перевала при $x_0 \gg 1$:

$$A_{\nu}^2 \approx 2x_M^{\nu/2-1} \sqrt{\frac{\nu-1}{\pi}} \exp[-2x_M^{\nu}(1-1/\nu)], \quad (19)$$

Положение максимума функций x_M связано с x_0 : $x_0 = x_M^{\nu-1}$, а расщепление $\Delta_{\nu} = 2x_0 A_{\nu}^2$ следует из уравнения (15).

Интересен случай $\nu = 3$:

$$\begin{aligned} \Delta_{\nu=3} &= a_0 x_0^{5/4} \exp\left(-\frac{4}{3} x_0^{3/2}\right), \\ a_0 &= 4\sqrt{\frac{2}{\pi}} = 3.2, \\ V_{0,\nu=3} &= x^4 - 2x_0 x^2 - 2|x|. \end{aligned} \quad (20)$$

Потенциал такого типа рассматривался в теории инстантонов [4] и детально исследован численными методами [10–14]:

$$V_U(x) = x^4 - 2x_0 x^2. \quad (21)$$

Мы проанализировали табличные данные для расщепления уровня Δ_C в потенциале из уравнения (21), приведенные в [11] в интервале $3 < x_0 < 6$, где Δ_C меняется на 5 порядков. Выяснилось, что с точностью в 1% зависимость $\Delta_C(x_0)$ имеет вид из уравнения (20), но с другой предэкспонентой:

$$\begin{aligned} \Delta_C &= b_0 x_0^{\mu} \exp\left(-4x_0^{3/2}/3\right), \\ b_0 &= 9.03, \quad \mu = 1.41. \end{aligned} \quad (22)$$

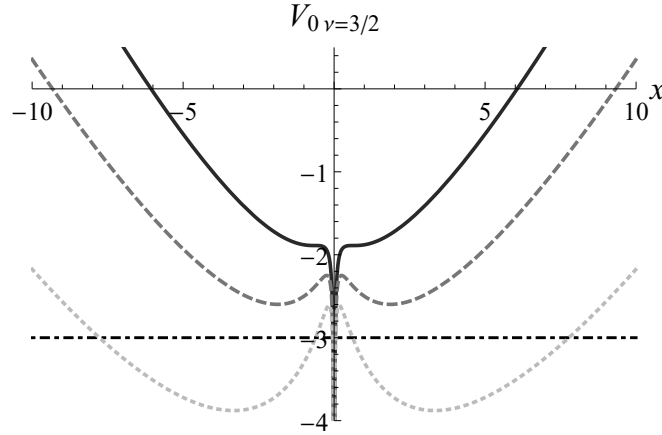


Рис. 4. (В цвете онлайн) График функции $V_{0, \nu=3/2}(x)$ из уравнения (23) при $x_0 = 1.19$ (сплошная синяя линия), $x_0 = 1.5$ (штриховая красная линия), и $x_0 = 1.8$ (пунктирная зеленая линия)

Потенциалы из уравнений (20) и (21) отличаются членом $2|x|$. Но главная экспоненциальная зависимость $\Delta(x_0)$ одинаковая. Заметим, что теория возмущений по разности потенциалов $V_U - V_{0,3}$ в уравнениях (20), (21) безусловно применима: $E_{03} = -50$ для $x_0 = \sqrt{50}$, а для V_U численное решение [13] дает $E_{0U} = -43.78$.

Наш метод позволяет найти Δ и для сингулярных потенциалов. Один из них отвечает $\nu = 3/2$ в уравнениях (17), (18):

$$\begin{aligned} V_{0, \nu=3/2} &= |x| - 2x_0|x|^{1/2} - |x|^{-1/2}/2, \\ E &= -x_0^2, \\ \Delta_{\nu=3/2} &= \frac{4}{\sqrt{2\pi}} x_0^{1/2} \exp\left(-\frac{2}{3}x_0^3\right). \end{aligned} \quad (23)$$

Его график приведен на рис. 4 при трех значениях $x_0 = 1.19, 1.5, 1.9$. При $x_0 < 1.19$ потенциал $V_{0, \nu=3/2}$ переходит в потенциал типа воронки при $|x| \rightarrow 0$ и линеен по x при больших $|x|$. Такие потенциалы популярны в теории струн [25]. На рис. 4 видно, что при $x_0 > 1.19$ в потенциале $V_{0, \nu=3/2}(x)$ из уравнения (23) появляются две симметричные ямы, однако сингулярность воронки при $|x| \rightarrow 0$ сохраняется.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведем основные результаты и укажем на разницу с численным расчетом. Мы рассмотрели ряд примеров, когда возможно моделировать волновые функции, а не потенциалы. Это позволяет не вычислять экспоненциально малое расщепление уровней Δ , а по его значению определить потенциал $V(x)$. Выяснилось, что даже сильное изменение $V(x)$ может слабо сказаться на величине Δ . Применения предложенного нами метода очень разнообразны.

Одни связаны с выбором функции $F(x)$ в уравнении (4), другие — с выбором самих функций $\Psi_{\pm}(x)$ в уравнении (1).

Наш главный результат для двухъямного осцилляторного потенциала представлен аналитически в уравнении (8). При этом предэкспонента в инстантонном пределе $x_0^2 \gg 1$ может быть получена по теории возмущений разложением в ряд по степеням x_0^{-2} . Однопараметрическая формула (8), связывающая оба предела, может быть востребована в теории поля, где возможность получения инстантонных решений по теории возмущений неоднократно обсуждалась [4].

Полученный результат интересен тем, что он является существенно непertурбативным, хотя и использует своеобразную теорию возмущений в процессе вывода. С другой стороны, он выходит далеко за рамки стандартного квазиклассического подхода. Применение метода квазиклассики к двухъямному потенциалу $V(x)$ в пределе $x_0 \gg 1$ большого расстояния между ямами дает [4] расщепление уровней в виде $\Delta \approx \Phi \exp(-\phi)$, где Φ и ϕ зависят от потенциала $V(x)$. Мы рассмотрели переход от двухъямного к одноявному потенциалу на примере осцилляторного потенциала $V_+(x)$ из уравнения (7) и получили для расщепления уровней Δ_+ выражение (см. формулы (8), (9)) вида

$$\Delta_+ = \Phi_+(x_0) \frac{1}{\exp(x_0^2) - 1}, \quad (24)$$

применимое на всем интервале $0 < x_0 < \infty$. Похожая на (24) формула содержится в знаменитой работе Планка 1900 г., посвященной излучению черного тела [26]. Инстантонный предел $x_0 \gg 1$ достигается разложением «функции Бозе–Эйнштейна» в уравнении (24): $1/[\exp(x_0^2) - 1] \rightarrow \exp(-x_0^2)$. Можно

рассмотреть и другой потенциал $V_-(x)$ из уравнения (7), для которого наша формула (13) для Δ_- также применима на всем интервале $0 < x_0 < \infty$ и похожа на функцию Ферми–Дирака:

$$\Delta_- = \Phi_-(x_0) \frac{1}{\exp(x_0^2) + 1}. \quad (25)$$

Рассмотренные в литературе [12–14] двухъямные потенциалы $V(x)$ обычно набраны из целых степеней x . Мы рассмотрели также дробные степени x . При этом потенциал имеет сингулярность при $x = 0$, что видно в наших общих формулах (17), (18) и проиллюстрировано на рис. 4 для $\nu = 3/2$. Здесь барьер имеет структуру, и можно рассмотреть инстантонный предел.

Результаты работы могут найти применение для моделирования двухъямных квантовых систем, например, кубитов, особенно если важна не только точность определения расщепления уровней, но и наглядная зависимость этого расщепления от различных параметров потенциала.

Финансирование. Работа автора А. М. Д. выполнена в рамках госзадания 0033-2019-0001 «Развитие теории конденсированного состояния вещества». Работа автора П. Д. Г. поддержана Фондом развития теоретической физики и математики «Базис» и программой стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (грант НИТУ «МИСиС» №К2-2022-025).

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Кramers, *Physica* **7**, 284 (1940).
2. S. Chandrasekar, *Rev. Mod. Phys.* **15**, 1 (1943).
3. W. Miller, *J. Chem. Phys.* **61**, 1823 (1974).
4. А. И. Вайнштейн, В. И. Захаров, В. А. Новиков, М. А. Шифман, *УФН* **136**, 553 (1982).
5. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Физматлит, Москва (2001).
6. R. Dutt, A. Khare, and U. Sukhatme, *Phys. Lett. B* **181**, 295 (1986).
7. J. W. Harald Müller-Kirsten, *Introduction to Quantum Mechanics: Schrödinger Equation and Path Integral*, 2nd ed., World Sci., Singapore (2012).
8. R. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, Wiley, New York (1970).
9. M. Bernstein and L. S. Brown, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1933 (1984).
10. P. Kumar, M. Ruiz-Altaba, and B. S. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2749 (1986).
11. Wai-Yee Keung, E. Kovacs, and U. P. Sukhatme, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 41 (1988).
12. A. V. Turbiner, *Lett. Math. Phys.* **74**, 169 (2005); doi:10.1007/s11005-005-0012-z
13. A. V. Turbiner, *Int. J. Mod. Phys. A* **25**, 647 (2010); doi:10.1142/S0217751X10048937
14. A. V. Turbiner and J. C. del Valle, *Acta Polytech.* **62**, 208 (2022); doi:10.14311/AP.2022.62.0208
15. Ю. И. Богданов, Н. А. Богданова, Д. В. Фастовец, В. Ф. Лукичев, *Письма в ЖЭТФ* **114**, 391 (2021).
16. A. M. Polyakov, *Nucl. Phys. B* **120**, 429 (1977).
17. J. Zinn-Justin, *Nucl. Phys. B* **192**, 125 (1981); **218**, 333 (1983).
18. J. Zinn-Justin and U. D. Jentschura, *Ann. Phys.* **313**, 197 (2004); **313**, 269 (2004); *Phys. Lett. B* **596**, 138 (2004).
19. G. V. Dunne and M. Unsal, *Phys. Rev. D* **89**, 105009 (2014).
20. M. A. Escobar-Ruiz, E. Shuryak, and A. V. Turbiner, *Phys. Rev. D* **92**, 025046 (2015); Erratum *Phys. Rev. D* **92**, 089902 (2015).
21. E. Shuryak and A. V. Turbiner, *Phys. Rev. D* **98**, 105007 (2018).
22. А. М. Дюгаев, П. Д. Григорьев, *Письма в ЖЭТФ* **112**, 107 (2020).
23. А. В. Турбинер, *Письма в ЖЭТФ* **30**, 379 (1979).
24. И. С. Градштейн, И. М. Рыжик, *Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений*, Наука, Москва (1971).
25. И. В. Андреев, *Хромодинамика и жесткие процессы при высоких энергиях*, Наука, Москва (1981).
26. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика, Часть 1*, Физматлит, Москва (2005).

ВЛИЯНИЕ КВАНТОВЫХ ПОПРАВОК, СВЯЗАННЫХ С УВЕЛИЧЕНИЕМ ПЛОТНОСТИ ГАЗА, НА ВРЕМЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

А. Н. Старостин^a, **И. В. Кочетов**^{a,b}, **А. К. Курносов**^{a,b*}, **Ю. В. Петрушевич**^a,
М. Д. Таран^a

^a ГНЦ РФ Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований
108840, Троицк, Москва, Россия

^b Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 14 февраля 2023 г.,
после переработки 14 февраля 2023 г.
Принята к публикации 13 марта 2023 г.

На примере молекулы СО и атомов Не теоретически исследовано влияние квантовых поправок к функции распределения по энергии легких частиц, обусловленных квантовой неопределенностью из-за их частых столкновений с тяжелыми частицами буферного газа. Исследовано влияние квантовых поправок к константам скорости релаксации колебательно возбужденных молекул СО на атомах гелия в зависимости от состава газовой смеси, плотности и температуры газа. В рамках модели поуровневой колебательной кинетики рассчитано влияние квантовых поправок на время колебательной релаксации. Сформулированы предложения по экспериментальной проверке этого нового эффекта, предсказанного теоретически.

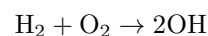
DOI: 10.31857/S0044451023070039
EDN: GDJJNQ

1. ВВЕДЕНИЕ

Функция распределения частиц по энергии является одной из важнейших характеристик газовой среды, которая определяет температурную зависимость скорости химических реакций и столкновительных процессов энергообмена. В большинстве случаев функция распределения частиц по энергии описывается распределением Максвелла. Оказывается, что при повышении плотности газа возрастает доля частиц с большей энергией. Появляются так называемые высокоэнергетические «хвосты» в функции распределения частиц по энергии. Причиной этого является эффект квантовой неопределенности энергии, отмеченный в работе [1], связанный с частыми столкновениями. Заметим, что этот эффект растет с увеличением плотности и уменьшением температуры газа. Его роль может стать су-

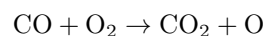
щественной даже в условиях, когда применимо приближение парных столкновений, т.е. при $Nr_0^3 \ll 1$ (N — концентрация молекул, r_0 — эквивалентный радиус молекулы).

В работах [2, 3] изучено влияние квантовых поправок к константам скорости химических реакций, связанных с «хвостами» функции распределения по энергии на время теплового самовоспламенения водородосодержащих смесей. Продemonстрировано, что при высоких давлениях (30–100 атм) и температурах в интервале 700–900 К учет квантовой поправки применительно к реакции инициирования



приводит к увеличению константы скорости этой реакции и согласию расчетного времени самовоспламенения водородосодержащей смеси с опубликованными ранее результатами измерений [4]. Без учета квантовых поправок расчетное время самовоспламенения превышало экспериментальное на 2–3 порядка [3].

Если рассчитывать константы скорости реакции



* E-mail: kurnosov@triniti.ru

с учетом квантовой поправки по формулам, приведенным в работе [2], то их величины и температурная зависимость будут сильно отличаться от эксперимента [5], давая завышенные значения уже при низком давлении 0.026 атм и высоких температурах 1300 К. В работе [6] при расчете квантовых поправок к функции распределения учтены конечность массы рассеивающей частицы и обмен энергией между сталкивающимися частицами. Показано, что при близких массах сталкивающихся частиц квантовыми поправками можно пренебречь. Использование полученных в работе [6] формул для функций распределения по энергии и рассчитанных по ним констант скорости реакции окисления СО позволило снять серьезные противоречия между прежней теорией [2] и экспериментом [5]. Отметим, что в случае реакции инициирования для самовоспламенения водород-кислородной смеси учет конечности масс хотя и приводит к уменьшению величины квантовой поправки к константе скорости реакции инициирования, но она все равно остается значительной из-за сильного различия масс молекул водорода по сравнению с молекулами кислорода и азота [6] и по-прежнему позволяет описать измеренные времена самовоспламенения при высоких давлениях [4]. Необходимо отметить, что в работе [7] высказывались сомнения в правомерности использования функции распределения по кинетической энергии, содержащей высокоэнергетические «хвосты», при расчете скорости реакции термоядерного синтеза. Авторы [8] ответили на критические замечания и привели аргументы в пользу используемого ими подхода. Сомнение в использовании подхода, предложенного А. Н. Старостиным и соавторами, было высказано и в работе [9]. Продолжение данной дискуссии не является целью нашей статьи.

В настоящей работе обсуждаются возможные эксперименты, которые могли бы подтвердить или опровергнуть результаты, полученные А.Н. Старостиным и соавторами. Согласно результатам [6], в смеси тяжелого буферного газа с малой примесью легкого газа можно ожидать формирования высокоэнергетического «хвоста» в функции распределения частиц легкого газа по энергии. Например, такая ситуация будет иметь место в смеси СО (тяжелый газ) с небольшой добавкой Не (легкий газ). Наличие высокоэнергетического «хвоста» в функции распределения атомов Не по энергии должно привести, в частности, к увеличению констант скоростей колебательно-поступательной релаксации молекул СО на атомах Не. Для проверки существова-

ния этого эффекта предлагается провести эксперименты по измерения скорости колебательной релаксации молекул СО на атомах гелия в смеси СО-Не с малым содержанием Не. Следует отметить, что скорость колебательно-поступательной релаксации молекул СО на атомах Не измерялась в ряде работ [10, 11], но измерения проводились в смесях СО-Не с большим содержанием гелия и малой концентрацией СО. То есть использовались смеси, в которых, согласно [6], высокоэнергетический «хвост» не формируется. Сравнения скоростей релаксации, полученных в смеси СО-Не с малым содержанием Не, с данными работ [10, 11] позволит сделать вывод о корректности теории, развитой в работе А. Н. Старостина и соавторов [6].

2. ВЛИЯНИЕ КВАНТОВЫХ ЭФФЕКТОВ НА ФУНКЦИЮ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ПО ЭНЕРГИИ В ПЛОТНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

При решении разнообразных задач обычно используется максвелловское распределение частиц по энергии:

$$f_{Maxw}(\varepsilon) = \frac{2\sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right). \quad (1)$$

Здесь ε — кинетическая энергия, T — температура среды, k — постоянная Больцмана. При переходе к плотным газовым средам могут появляться поправки к этой функции распределения, обусловленные квантовыми эффектами за счет частых столкновений. Для вычисления таких поправок можно использовать функции Грина [12], результаты вычисления которых сводятся к функции распределения частиц по энергии и импульсу. Уравнения для одночастичной функции Грина могут быть получены из уравнений Шредингера. При этом они не являются полными, поскольку содержат двухчастичную функцию Грина, которую следует определить. Уравнения, полученные для одночастичной функции Грина являются интегро-дифференциальными, поэтому их решение возможно только в приближенном виде. Функции Грина могут вычисляться методом итераций. Однако, сходимость этих итераций, согласно заключению, представленному в работе [12], крайне медленная, поэтому для получения результатов необходимо использовать эффективный алгоритм таких итераций.

Для описания влияния квантовых эффектов на функцию распределения частиц по импульсам в плотных средах можно воспользоваться аппаратом

диаграммной техники Келдыша, или обобщенных функций распределения частиц по энергиям и импульсам [1, 2]. Обобщенная функция распределения частиц по полной энергии и импульсу имеет следующий вид [2]:

$$f(E, \mathbf{p}) = \int e^{iEr - ipr} \langle \hat{\Psi}^+(x_2) \hat{\Psi}(x_1) \rangle d\tau dr. \quad (2)$$

Здесь $x = (\mathbf{r}, t)$, $\tau = t_1 - t_2$, $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, $\hat{\Psi}(x)$ — полевой оператор частицы в гайзенберговском представлении. Эта функция может быть также записана в виде (см. [2])

$$f(E, \mathbf{p}) = n(E) \delta_\gamma(E, \mathbf{p}). \quad (3)$$

Здесь $n(E)$ — числа заполнения, а множитель $\delta_\gamma(E, \mathbf{p})$ называется спектральной функцией частицы. В случае идеального газа спектральная функция равна $\delta(E - \varepsilon)$ и обобщенная функция распределения может быть представлена в виде

$$f(E, \mathbf{p}) = n(E) \delta\left(E - \frac{p^2}{2m}\right). \quad (4)$$

Для неидеального газа множитель $\delta_\gamma(E, \mathbf{p})$ может быть представлен лоренцианом [12]:

$$\delta_\gamma(E, \mathbf{p}) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma(E, \mathbf{p})}{(E - \varepsilon - \Delta(E, \mathbf{p}))^2 + \gamma^2(E, \mathbf{p})}. \quad (5)$$

Конкретный вид функций $\gamma(E, \mathbf{p})$ и $\Delta(E, \mathbf{p})$ определяется природой межчастичного взаимодействия. Такая зависимость $\delta_\gamma(E, \mathbf{p})$ детально исследуется в работе [2], где показано, как изменяется стационарная функция распределения при изменении температуры и плотности среды. При этом функция распределения по импульсу $f(\mathbf{p})$ может быть получена интегрированием обобщенной функции распределения (3) по полной энергии E .

Приближенная оценка параметра $\gamma_a(E, \mathbf{p})$, выполненная в [2] в рамках модели лоренцевского газа, в рамках которой рассматривалась малая примесь легких частиц сорта $\mathbf{a}$, движущихся в буферном газе тяжелых частиц сорта $\mathbf{l}$ с концентрацией N_l , привела к следующему выражению (см. также [8]), в котором суммирование выполняется для учета столкновений частиц $\mathbf{a}$ с различными компонентами газовой смеси:

$$\gamma_a = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \sum_l \frac{N_l \sigma_{al}(\varepsilon_{al})}{\sqrt{m_a}} \sqrt{E}, \quad (6)$$

где σ_{al} — сечение упругого рассеяния частиц $\mathbf{a}$ в системе центра масс. Эта оценка находится в соответствии с представлением о параметре γ_a , как о величине, пропорциональной частоте упругих столкновений. При больших значениях ε_a ($\varepsilon_a \gg kT$) в той

же работе [2] было сформулировано асимптотическое выражение для функции распределения легких частиц по энергии, которое может быть представлено в виде суммы:

$$f(\varepsilon_a) = f_{Maxw}(\varepsilon_a) + f_{qt}(\varepsilon_a),$$

где $f_{Maxw}(\varepsilon_a)$ описывается выражением (1), а квантовая поправка к классической функции распределения при использовании того же нормировочного множителя, что и в (1), имеет вид

$$f_{qt}(\varepsilon_a) = \frac{\hbar}{\sqrt{2}\pi(\varepsilon_a)^{3/2}} \sum_l \frac{N_l \sigma_{al}(\varepsilon_{al})}{\sqrt{m_a}}. \quad (7)$$

В работе [6] выражение для квантовой поправки $f_{qt}(\varepsilon_a)$ было обобщено на случай учета конечности массы частиц $\mathbf{l}$ и обмена энергией между ними и примесными частицами $\mathbf{a}$. В [6] использовалась следующая оценка средней величины энергии, передаваемой частицей $\mathbf{a}$, при $p_a \rightarrow \infty$, в столкновениях с частицами $\mathbf{l}$:

$$\omega = \frac{\varepsilon_a}{\nu_a},$$

где

$$\nu_a = \frac{m_l}{m_a}.$$

В соответствии с этой оценкой полная энергия E частицы $\mathbf{a}$ должна быть не меньше, чем ω . В работе [6] была получена оценка величины $\gamma_a(E, \varepsilon)$:

$$\gamma_a = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \sum_l \frac{N_l \sigma_{al}(\varepsilon_{al})}{\sqrt{m_a}} \sqrt{E - \omega}, \quad (8)$$

где $\sigma_{al}(\varepsilon_{al})$ — сечение рассеяния в системе центра масс, как для нейтральных, так и заряженных частиц (конкретный вид см. в [6]). Таким образом, выражение для квантовой поправки $f_{qt}(\varepsilon_a)$, сформулированное в работе [6], имеет для каждой компоненты буферного газа тот же вид, что и выражение (7), но с дополнительным экспоненциальным множителем с эффективной температурой превышающей температуру среды в ν_a раз:

$$f_{qt}(\varepsilon_a) = \frac{\hbar}{\sqrt{2}\pi(\varepsilon_a)^{3/2}} \sum_l \frac{N_l \sigma_{al}^0}{\sqrt{m_a}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{kT\nu_a}\right). \quad (9)$$

Квантовая поправка представляет собой сумму нескольких экспоненциально спадающих функций от энергии. Причем чем больше масса рассеивающей частицы $\mathbf{l}$ (увеличивается множитель $\nu_a = (m_l/m_a)$ в знаменателе показателя экспоненты), тем медленнее спад. Как видно из формулы (9) к экспоненциальному спаду еще добавляется степенной. Здесь использована следующая оценка сечения рассеяния:

$$\sigma_{al}(\varepsilon_{al}) = \sigma_{al}^0,$$

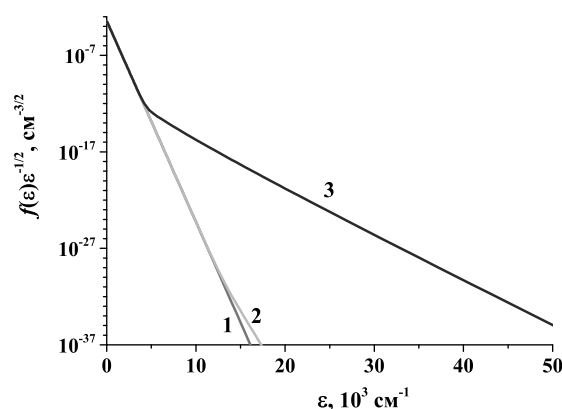


Рис. 1. Функции распределения молекул N_2 по кинетической энергии. 1 — максвелловская функция распределения. 2 — функция распределения в смеси N_2 : Ar при $[N_2] \ll [Ar]$. 3 — функция распределения в смеси N_2 : Xe при $[N_2] \ll [Xe]$

где σ_{al}^0 — газокинетическое сечение столкновения частиц a и l .

Заметим, что в теории, не учитывающей конечность массы рассеивающей частицы [2] согласно формуле (7), есть только степенной спад. Это иллюстрирует рис. 1, на котором представлены рассчитанные в соответствии с (9) функции распределения молекул N_2 по энергии для чистого молекулярного азота и для двух бинарных смесей, в которых молекулярный азот является малой примесью в более тяжелых газах Ar и Xe. Во всех случаях температура газа $T = 300$ K, а плотность $N = 2.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. При низких значениях энергии поправки к функции распределения в этих бинарных смесях, обусловленные квантовым эффектом, чрезвычайно малы, а для высоких энергий начинают доминировать и превышают значения, соответствующие максвелловской функции распределения. Как видно из рис. 1, в смеси с ксеноном превышение наступает заметно раньше, чем в смеси с аргоном, для которой величина параметра ν_a значительно меньше. Уменьшения наклона при замене буферного газа Ar на Xe соответствует отношению (m_{Ar}/m_{Xe}) .

3. КВАНТОВЫЕ ПОПРАВКИ К КОНСТАНТАМ СКОРОСТИ VT-РЕЛАКСАЦИИ

Для экспериментальной верификации высокоэнергетических «хвостов» функции распределения вполне подходят измерения констант скорости VT-

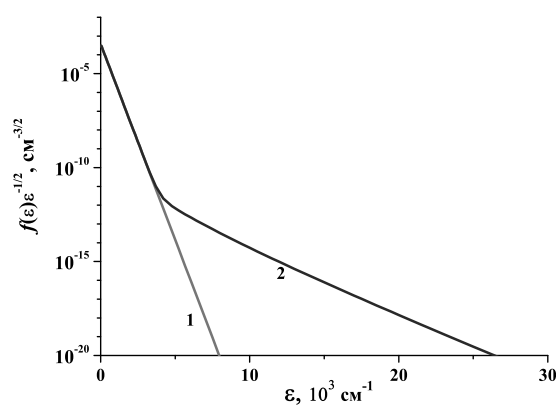


Рис. 2. Функции распределения атомов He по энергии поступательного движения в двух различных смесях: 1 — CO:He=1:99; 2 — CO:He=99:1

релаксации. Рассмотрим влияние квантовых поправок к функциям распределения на константы скорости этих процессов в смеси тяжелого молекулярного газа с легким атомарным газом, в которой наиболее быстрые процессы VT-релаксации молекул происходят при столкновениях с атомами. Таким процессом может быть релаксация колебательно-возбужденных молекул CO на атомах гелия:

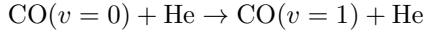


Константы скорости этого процесса неоднократно измерялись и рассчитывались в приближении максвелловской функции распределения молекул и атомов, например, в работах [10, 11, 13]. Нами были рассмотрены две смеси с различным соотношением легких и тяжелых компонентов:

- 1) смесь CO:He при $[He] \gg [CO]$;
- 2) смесь CO:He при $[He] \ll [CO]$.

Был выполнен анализ влияния квантовых поправок на константы скорости процесса (10) при температуре газа 300 K. При этой температуре измеренное в эксперименте значение константы скорости составляет $1.7 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, что хорошо согласуется с результатами теоретических вычислений [11, 13]. На рис. 2 представлены функции распределения атомов He по кинетической энергии для указанных смесей, рассчитанные с использованием выражений (1) и (9) при температуре газа 300 K и плотности газовой смеси $N = 2.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Зависимость 1 на этом рисунке, рассчитанная для смеси CO:He=1:99, совпадает с классическим максвелловским распределением. Квантовые поправки к этой функции распределения ничтожно малы. Функция распределения

в смеси, в которой He является малой примесью в тяжелом газе, заметно отличается от классической функции распределения в высокоэнергетической области с $\varepsilon > 4000 \text{ см}^{-1}$, где ее спад в соответствии с (9) определяется, в основном, экспоненциальной зависимостью $f_{qt}(\varepsilon)$ от энергии ε с эффективной температурой превышающей температуру среды примерно в $(m_{\text{CO}}/m_{\text{He}})$ раз. Сечение эндотермического процесса



находилось из принципа детального равновесия:

$$\sigma^{0 \rightarrow 1}(\varepsilon + \Delta u) = \sigma^{1 \rightarrow 0}(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{\varepsilon + \Delta u}, \quad (11)$$

где $\sigma^{1 \rightarrow 0}(\varepsilon)$ — сечения процесса VT-релаксации в экзотермическом направлении, рассчитанные методом связанных состояний в работе [11] для энергий $\varepsilon < 3657 \text{ см}^{-1}$, $\Delta u = 2143 \text{ см}^{-1}$ — величина энергии первого колебательного кванта молекулы CO. Для экстраполяции сечения $\sigma^{0 \rightarrow 1}$ в область энергий, превышающих 5800 см^{-1} , использовалось известное приближение (см., например, [14, 15]), согласно которому сечение этого процесса можно оценить как

$$\sigma^{0 \rightarrow 1} = A \exp\left(-\frac{2\pi\Delta u}{\alpha v \hbar}\right).$$

Здесь α — обратный радиус взаимодействия молекул CO с атомами He, определяющий характерный размер близкого взаимодействия $\sim \exp(-\alpha x)$ сталкивающихся молекулы и атома, v — скорость их относительного движения. Константа $A = 1.772 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$, определена из условия сшивки с сечением, взятым из работы [11]. Значение обратного радиуса взаимодействия $\alpha = 3.37 \text{ \AA}^{-1}$ было заимствовано из работы [16]. Использование аналитической формулы является оправданным до энергий $\varepsilon = 12000 \text{ см}^{-1}$ пока параметр Месса,

$$\xi = \frac{\pi\Delta u}{\alpha v \hbar},$$

заметно больше единицы. Расчеты констант скорости процесса, обратной реакции (10), выполнялись нами с использованием сечений для энергий, не превышающих указанное значение. Без учета квантовой поправки константа скорости процесса возбуждения первого колебательного уровня молекулы CO в столкновениях с атомами гелия вычислялась по формуле (см., например, [11, 17]):

$$k_0^{0 \rightarrow 1}(T) = \int_{\Delta u}^{\infty} \sigma^{0 \rightarrow 1}(\varepsilon) v(\varepsilon) f_{Maxw}(\varepsilon) d\varepsilon \quad (12)$$

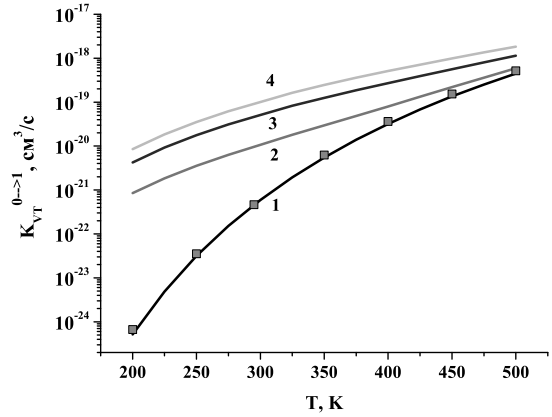


Рис. 3. Температурные зависимости константы скорости процесса $\text{CO}(v=0) + \text{He} \rightarrow \text{CO}(v=1) + \text{He}$. Смесь $\text{CO}:\text{He}=99:1$. Квадратные маркеры соответствуют экспериментальным данным работ [11, 20]. 1 — расчет без учета квантовой поправки. 2, 3, 4 — расчет с учетом квантовых поправок, 2 — $N = 2.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, 3 — $N = 1.35 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и 4 — $N = 2.7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$

где $v(\varepsilon)$ — скорость относительного движения. Для расчета константы скорости $k_0^{0 \rightarrow 1}(T)$ с учетом квантовой поправки $f_{qt}(\varepsilon)$ использовалось аналогичное выражение:

$$k_0^{0 \rightarrow 1}(T) = \int_{\Delta u}^{\infty} \sigma^{0 \rightarrow 1}(\varepsilon) v(\varepsilon) (f_{Maxw}(\varepsilon) + f_{qt}(\varepsilon)) d\varepsilon. \quad (13)$$

Здесь $f_{Maxw}(\varepsilon)$ и $f_{qt}(\varepsilon)$ — классическая и «квантовая» составляющие функции распределения, определяемые выражениями (1) и (9). Согласно (13), константу скорости $k_0^{0 \rightarrow 1}(T)$ можно выразить в виде суммы

$$k_0^{0 \rightarrow 1} = k_0^{0 \rightarrow 1} + k_{qt}^{0 \rightarrow 1},$$

в которой первое слагаемое рассчитано с функцией распределения $f_{Maxw}(\varepsilon)$, а второе — с $f_{qt}(\varepsilon)$.

В результате вычислений $k_0^{0 \rightarrow 1}$ и $k_{qt}^{0 \rightarrow 1}$ в соответствии с выражениями (12) и (13) в смеси $\text{CO}:\text{He}=99:1$ при объемной плотности газа $2.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и температуре 300 К были найдены следующие значения констант скорости VT-процессов:

$$k_0^{0 \rightarrow 1} = 5.92 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1},$$

$$k_{qt}^{0 \rightarrow 1} = 9.48 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Таким образом, при указанных условиях $k_{qt}^{0 \rightarrow 1}$ превышает $k_0^{0 \rightarrow 1}$ примерно в 17 раз. Зависимости констант скорости $k_0^{0 \rightarrow 1}$ от температуры и плотности

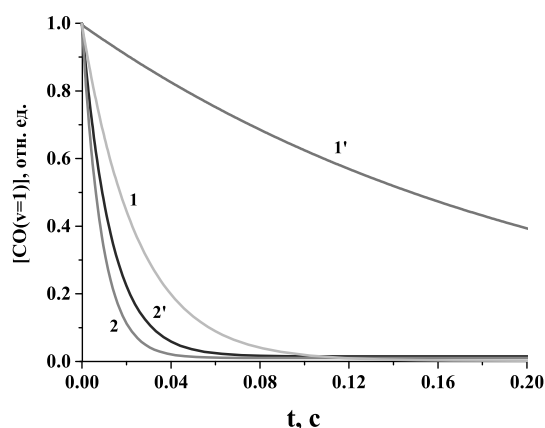


Рис. 4. Расчетная релаксация населенности молекул СО на первом колебательном уровне в смеси СО:Не=99:1. Зависимости 1, 1' — без учета квантовых поправок; 2, 2' — с учетом квантовых поправок; 1' и 2' — расчет без учета спонтанного излучения в уравнениях колебательной кинетики

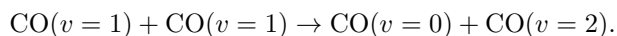
смеси СО:Не=99:1 иллюстрирует рис. 3, из которого видно сильное возрастание влияния квантовых поправок на константы скорости при понижении температуры и кратное увеличение влияния этих поправок при увеличении плотности. Основываясь на известном соотношении между константами скорости прямых и обратных процессов,

$$k^{0 \rightarrow 1} = k^{1 \rightarrow 0} \exp\left(-\frac{\Delta u}{kT}\right),$$

мы вычислили константы $k_{qt}^{1 \rightarrow 0}$ и $k_0^{1 \rightarrow 0}$. При этом значение константы скорости $k_0^{1 \rightarrow 0} = 1.72 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ при $T = 300 \text{ К}$ хорошо согласуется с экспериментальными и теоретическими данными работы [11]. Тот факт, что $k_{qt}^{1 \rightarrow 0}$ более чем на порядок величины превосходит $k_0^{1 \rightarrow 0}$, указывает на возможность экспериментальной верификации влияния квантовой поправки $f_{qt}(\varepsilon)$ к функции распределения на константы скорости $k^{1 \rightarrow 0}$.

При анализе возможностей экспериментальной проверки сильного влияния квантовых поправок на константы скорости VT-релаксации $k^{1 \rightarrow 0}$ выполнялись расчеты релаксации колебательных населенностей молекул СО после импульсной накачки колебательного уровня $v = 1$. Реализация такой накачки в эксперименте может происходить как в импульсном несамостоятельном разряде, так и при оптической накачке. При этом первый вариант представляется предпочтительным. Осуществление второго варианта накачки может представлять определенную про-

блему, так как для достижения пространственно-однородной оптической накачки смеси потребуются согласование рабочей частоты и энергии импульса лазерного источника с коэффициентом поглощения на выбранной частоте, а также уменьшение поглощения излучения за счет частичной замены СО на более тяжелый инертный газ Аг, Кг или Хе, которая, в соответствии с выражением (9), должна увеличить квантовую поправку к функции распределения атомов Не. При расчетах релаксации колебательных населенностей молекул СО в смеси СО:Не=99:1 использовались уравнения поуровневой колебательной кинетики [18], учитывающие процессы одноквантового VV-обмена между молекулами, процессы VT-релаксации и процессы спонтанного излучения. Выбор констант скорости процессов VV-обмена и коэффициентов Эйнштейна осуществлялся в соответствии с результатами анализа работы [19]. Расчеты выполнялись как без учета квантовых поправок к константам скорости процессов VT-релаксации при столкновениях СО-Не, так и с учетом этих поправок. Предполагалось, что при наличии поправок к константам скорости VT-релаксации зависимость этих констант от номера колебательного уровня остается неизменной. В расчетах величина удельного энерговклада на возбуждение состояния СО ($v = 1$) составляла сравнительно малую величину ($2.5 \text{ Дж}/(\text{л} \cdot \text{Амага})$), что легко реализуемо в эксперименте. Расчеты проводились при постоянной температуре газа, так как при полной релаксации вложенной энергии нагрев не превысит 3 К. Здесь используется единица плотности Амага: 1 Амага — плотность газа при нормальных условиях, составляющая примерно $2.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Согласно результатам выполненных расчетов роль VV-обмена сказывается лишь на временах $\leq 5 \cdot 10^{-7} \text{ с}$, когда происходит установление квазиравновесия в процессах



Дальнейшая релаксация населенности первого колебательного уровня молекулы СО определяется процессами VT-релаксации и спонтанного излучения. Динамика этой релаксации во всех рассмотренных случаях хорошо описывается экспоненциальной зависимостью. Отметим, что вклад VT-релаксации молекул с уровня $v = 2$ в эту динамику является ничтожным, так как при используемой в расчетах величине энерговклада отношение населенностей на уровнях $v = 1$ и $v = 2$ всегда превышает 2–3 порядка величины. Характерное время распада оценивалось по наклону зависимости населенности первого уровня от времени, построенной в логариф-

мическом масштабе. На рис. 4 приведены результаты расчетов релаксации населенности молекул СО на первом колебательном уровне при температуре 300 К и плотности газа 1 Амага. Приведенные на рис. 4 зависимости нормированы на населенность на уровне $v = 1$ в момент окончания быстрой импульсной накачки. Зависимости 1, 2 на рис. 4 иллюстрируют, что при учете квантовых поправок релаксация населенности первого колебательного уровня молекул СО происходит заметно быстрее, чем без учета этих поправок. Характерное время релаксации уменьшается при этом примерно в три раза с 24.7 мс до 8.83 мс. Эти две зависимости рассчитаны с учетом спонтанного излучения, что соответствует случаю оптически тонкого слоя, т.е. при выполнении условия $(\kappa L) \ll 1$, где κ — коэффициент поглощения, L — длина кюветы по лучу. Выполненные нами расчеты коэффициентов поглощения спонтанного излучения на переходах R - и P -ветвей полосы $v = 1 \rightarrow 0$ показали, что при рассматриваемых параметрах газовой смеси для большей части рассмотренных переходов (с $J = 3$ по $J = 20$) коэффициенты поглощения $\kappa \geq 10 \text{ см}^{-1}$, так что даже при $L \sim 1 \text{ см}$ выполняется условие оптически толстого слоя $(\kappa L) \gg 1$, что свидетельствует об эффективном поглощении спонтанного излучения в газовой смеси. О существенной роли поглощения спонтанного излучения при повышении содержания молекул СО отмечалось, в частности, в работе [10]. Для приближенного учета этого эффекта расчеты динамики населенности первого колебательного уровня были выполнены при исключении процессов спонтанного излучения из кинетических уравнений для колебательных населенностей. Результаты таких расчетов, описываемые зависимостями 1' и 2', также представлены на рис. 4. В этом случае релаксация населенности первого колебательного уровня, рассчитанная без учета квантовых поправок, значительно замедляется, а учет квантовых поправок приводит к уменьшению характерного времени релаксации примерно в 16 раз с 0.21 до 0.013 с. Эффект увеличения скорости VT-релаксации должен возрастать при уменьшении температуры, увеличения плотности и частичной замене буферного газа на более тяжелый.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере молекул СО и атомов Не исследовано влияние квантовых поправок к функции распределения по энергии лёгких частиц, обусловлен-

ных частыми столкновениями с тяжелыми частицами буферного газа. Рассчитаны функции распределения по энергии легких частиц, концентрация которых мала по сравнению с концентрацией частиц буферного газа. Показано, что при учете квантовых поправок константы скорости колебательно-поступательной релаксации молекул СО на атомах Не в смеси СО:Не=99:1 увеличиваются более чем на порядок при плотности газа 1 Амага и температуре 300 К. Это приводит к уменьшению времени колебательной релаксации, которое может быть обнаружено экспериментально. Степень влияния квантовых поправок увеличивается с уменьшением температуры газа и с увеличением его плотности. Влияние квантовых поправок к функции распределения по энергии атомов гелия, приводящее к уменьшению времени колебательной релаксации, возрастает при добавлениях в смесь СО:Не более тяжелых буферных газов, например, Аг, Кг или Хе.

Благодарности. Авторы благодарны А.В. Филиппову, Н.А. Дятко и всем остальным участникам заседания секции НС ГНЦ РФ ТРИНИТИ за полезное обсуждение результатов.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Госкорпорации Росатом, Государственный контракт от 20.04.2021 № Н.4з.241.09.21.1069.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Келдыш, ЖЭТФ **47**, 1515 (1964).
2. А. В. Елецкий, А. Н. Старостин, М. Д. Таран, УФН **175**, 299 (2005).
3. И. В. Кочетов, А. П. Напартович, Ю. В. Петрушевич и др., ТВТ **54**, 563 (2016).
4. R. Blumenthal, K. Fieweger, K. H. Komp et al., *Proc. 20th ISSW /Eds. B. Sturtevant, J.E. Shepherd, H. Hornung* Pasadena: World Scientific, **2**, 935 (1966).
5. T. Koike, Bull. Chem. Soc. Jpn. **64**, 1726 (1991).
6. А. Н. Старостин, В. К. Грязнов, Ю. В. Петрушевич ЖЭТФ **152**, 1104 (2017).
7. L. Zubarev, J. Phys. A: Math. Theor. **41**, 312004 (2008).
8. N. J. Fisch, M. G. Gladush, Y. V. Petrushevich et al., Europ. Phys. J. D. **66**, 154 (2012).

9. A. Y. Potekhin and G. Chabrier, *Contrib. Plasma Phys.* **53**, 397 (2013).
10. D. C. Allen, T. J. Price, C. J. S. M. Simpson,, *Chemical Physics* **41**, 449 (1979).
11. J. P. Reid and C. J. S. M. Simpson, H. M. Quiney et al., *J. Chem. Phys.* **103**, 2528 (1995).
12. P. Kadanoff and G. Baym, *Quantum statistical mechanics*, Benjamin, New York (1962)
13. M. Cacciatore, M. Capitelly, *Chemical Physics* **82**, 1 (1983).
14. L. Landau, E. Teller, *Phys. Zs. Sow.* **10**, 34 (1936).
15. А. В. Елецкий, Л. А. Палкина, Б. М. Смирнов, *Явления переноса в слабоионизированной плазме*, Атомиздат, Москва (1975).
16. N. S. Smith and H. A. Hassan, *AIAA Journal* **14**, 374 (1976).
17. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин, *Кинетика и механизм газофазных реакций*, Наука, Москва, (1974).
18. Б. Ф. Гордиец, А. И. Осипов, Л. А. Шелепин, *Кинетические процессы в лазерах и молекулярные лазеры*, Наука, Москва, (1980).
19. Ю. Б. Конев, И. В. Кочетов, В. Г. Певгов и др., *Препринт ИАЭ №2821*, Москва (1977).
20. M. Capitelli, C. M. Ferreira, B. F. Gordiets et al., *Plasma Kinetics in Atmospheric Gases*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (2000).

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУХСЛОЙНЫХ МАКРОЧАСТИЦ

*А. В. Филиппов**

*ГНЦ РФ Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований
108840, Москва, Троицк, Россия*

*Объединенный институт высоких температур Российской академии наук
125412, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 6 марта 2023 г.,
после переработки 22 марта 2023 г.
Принята к публикации 22 марта 2023 г.

Исследовано влияние диэлектрической пленки на поверхности проводящих пылевых частиц на их электростатическое взаимодействие. Особое внимание уделено случаю, когда радиус одной из них много больше радиуса второй и случаю неравномерного распределения поверхностного заряда с вариантами равномерного распределения свободного заряда на каждой из макрочастиц по всей поверхности, по левым и/или правым полушариям. Разработана методика расчета медленно сходящихся рядов с использованием гипергеометрических функций Гаусса и путем введения новых функций, для которых получены рекуррентные соотношения и методика численного расчета.

DOI: 10.31857/S0044451023070040
EDN:GDQXYJ

1. ВВЕДЕНИЕ

Пылевая плазма является удобным объектом для изучения закономерностей развития сильно неидеальных открытых систем, поэтому ее исследование представляет значительный фундаментальный интерес [1–13]. Ее изучение имеет важное значение также для развития ряда приложений, например, индустрии производства наночастиц [14] и их нанесения на материалы с целью формирования тонких защитных пленок или пленок с уникальными физическими и химическими свойствами.

В последние годы металлические нано- и микро-размерные частицы привлекают все большее внимание из-за их многочисленных приложений [15–29]. Для многих из этих приложений, особенно для оптических, необходим регулярный массив частиц, который может быть легко сформирован на границе раздела жидкостей. В отличие от границы раздела твердое тело–жидкость, на которой возникают топологические дефекты, флюидная природа интерфейса из массива частиц позволяет им самовосстанавливаться без каких-либо внешних воздействий,

приводя к формированию удивительно однородных пленок, покрывающих большие площади [30,31]. Более того, благодаря своей бездефектности такие конструкции легко воспроизводятся и, будучи текучими, легко деформируются [31]. Развитие этих приложений требует исследования электростатического взаимодействия сферических частиц из металла, покрытых диэлектрической пленкой [32–34]. Данная задача является фундаментальной для разработки электрореологических наножидкостей [35], для чего требуется точное знание электростатической силы притяжения во внешнем электрическом поле между незаряженными частицами с проводящими ядрами, покрытыми диэлектрической пленкой.

Также в процессе нахождения пылевых частиц в плазме могут измениться свойства их поверхности, например, образоваться тонкий слой из материала с другими диэлектрическими свойствами. При этом изменится характер их электростатического взаимодействия. Заряженные пылевые частицы левитируют в областях повышенного электрического поля, которые обычно находятся около электродов или стенок, ограничивающих плазму. При этом в ВЧ-емкостном разряде электроды покрыты диэлектрической пленкой, т. е. имеют двуслойную структуру. В свете всего сказанного выше представляет интерес исследование электростатического взаимодействия

* E-mail: fav@triniti.ru

двуслойных частиц, при этом электрод с диэлектрическим слоем может рассматриваться как сферическая макрочастица большого радиуса. Целью настоящей работы является именно решение данной задачи.

В работе [36] отмечалось, что вычисление силы между сферой и диэлектрической плоской стенкой является очень сложной задачей, поэтому электростатическая сила вычислялась путем замены плоской стенки большой сферой. В этой работе задача решалась методом переразложения сферических функций с полюсом в центре одной из макрочастиц по сферическим функциям с полюсом в центре другой. Такой же метод использовался в работе [37]. Трудность решения рассматриваемой задачи методом переразложения, как отмечалось в работе [38], связана с тем, что для коэффициентов разложения потенциала получается система уравнений с квадратной матрицей, порядок которой для достижения требуемой точности при уменьшении межчастичного расстояния быстро растет, а коэффициенты разложения все медленнее убывают с ростом номера.

При решении задачи о взаимодействии двух сферических макрочастиц с использованием бисферической системы координат система уравнений для коэффициентов разложения потенциала имеет блочно-диагональный вид и при сравнимых размерах шаров успешно решается, например, методом матричной прогонки [39].

Такой же метод для решения задачи взаимодействия сферической макрочастицы с плоской границей использовался в работах [40–42], причем в последних работах рассматривалось взаимодействие незаряженной сферической макрочастицы с незаряженной плоской границей во внешнем однородном электрическом поле. В работах [38, 43] было показано, что при сильно различающихся размерах возникает проблема задания «граничных» значений коэффициентов разложения со стороны больших мультипольных моментов (см. также [41]). В этих работах проблема была решена и был выполнен переход к бесконечному радиусу одной из макрочастиц.

Бисферическая система координат не позволяет рассмотреть задачу о взаимодействии двух макрочастиц даже в самом простом случае, когда только одна из них является двуслойной. Поэтому объявленная выше задача в настоящей работе будет решаться методом разложения потенциала по сферическим гармоникам. При этом будут рассмотрены варианты либо равномерного распределения свободного заряда по всей поверхности, либо распределе-

ния по левым и/или правым полушариям (относительно другой макрочастицы) обеих макрочастиц.

Развитая в настоящей работе методика расчета силы электростатического взаимодействия может быть использована при описании процесса взаимодействия наночастиц со стенкой в технологиях производства наночастиц [44, 45] и в технологии нанесения нанослоев [46], при калибровке атомных силовых микроскопов и точном выделении ван-дерваальсовского взаимодействия на малых расстояниях [47–51], при изучении адгезии заряженных частиц [52], моделировании процесса удаления мелких пылевых частиц из воздуха [53] и т. д. Также она может найти применение при описании электростатического взаимодействия частиц активной материи [54–56], в том числе и янус-частиц [57, 58]. Проблема удаления наночастиц в системах травления микросхем не теряет своей актуальности и сегодня [59], следовательно, актуальными являются и исследования взаимодействия наноразмерных частиц друг с другом, со стенками и подложкой.

2. ПОСТАНОВКА И МЕТОД РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ДВУХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЗАРЯЖЕННЫХ ШАРОВ С СИЛЬНО РАЗЛИЧАЮЩИМИСЯ РАДИУСАМИ

Геометрия решаемой задачи приведена на рис. 1. В настоящей работе рассматривается случай, когда внутренние ядра макрочастиц являются проводниками, при этом для 2-й макрочастицы наличие металлического ядра будет учтено уже в окончательных выражениях. Такое строение макрочастиц выбрано для того, чтобы эффекты образования ди-

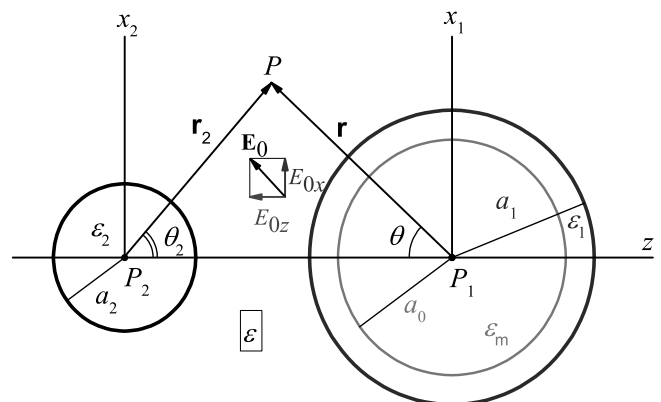


Рис. 1. Геометрия задачи взаимодействия макрочастиц с радиусами a_1 и a_2 в однородном внешнем электрическом поле E_0 (a_0 — радиус проводящего ядра, ϵ , ϵ_1 , ϵ_2 и ϵ_m — диэлектрические проницаемости однородной среды, 1-й и 2-й макрочастиц и внутреннего ядра соответственно)

электрических пленок были наиболее заметными во взаимодействии макрочастиц. Отметим, что в случае образования металлических пленок на диэлектрических макрочастицах свойства электростатического взаимодействия полностью определяются металлической пленкой, поэтому такая задача является более простой и она уже решена многими авторами [60, 61].

Распределение потенциала внешнего однородного поля описывается выражением [60, 61]

$$\begin{aligned} \phi_E &= -E_{0z}r \cos \theta - E_{0x}r \sin \theta \cos \varphi = \\ &= E_{0z}r_2 \cos \theta_2 - E_{0x}r_2 \sin \theta_2 \cos \varphi - E_{0z}R, \end{aligned} \quad (1)$$

где r , θ и r_2 , θ_2 — радиус и полярный угол в сферической системе координат соответственно с началом в центре 1-й макрочастицы и осью, направленной к центру другой макрочастицы (см. рис. 1) и наоборот, E_{0z} , E_{0x} — z - и x -компоненты вектора напряженности внешнего электрического поля $\mathbf{E}_0$, R — расстояние между центрами макрочастиц.

Потенциал внутри 1-й макрочастицы с учетом проводящего ядра радиусом a_0 определяется выражениями

$$\phi_0(r, \phi, \varphi) = V \equiv \text{const}, \quad r \leq a_0, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \phi_I(r, \theta, \varphi) &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n P_n^m(\cos \theta) \times \\ &\times \left\{ r^{-(n+1)} [F_n^m \cos(m\varphi) + F_n^{-m} \sin(m\varphi)] + \right. \\ &\left. + r^n [C_n^m \cos(m\varphi) + C_n^{-m} \sin(m\varphi)] \right\}, \end{aligned} \quad (3)$$

где r , θ , φ — координаты точки наблюдения в сферической системе координат с полюсом в центре 1-й макрочастицы (см. рис. 1), a_1 — радиус 1-й макрочастицы, V — постоянная, которая либо определяется из условия отсутствия свободных зарядов на проводящем ядре 1-й макрочастицы, либо задается как параметр задачи (если внутреннее ядро заземлено, то $V = 0$), P_n^m — присоединенные функции Лежандра, $C_n^{\pm m}$ и $F_n^{\pm m}$ — коэффициенты разложения потенциала.

Внутри 2-й макрочастицы распределение потенциала имеет вид

$$\begin{aligned} \phi_{II}(r_2, \theta_2, \varphi) &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n r_2^n P_n^m(\cos \theta_2) \times \\ &\times [D_n^m \cos(m\varphi) + D_n^{-m} \sin(m\varphi)], \end{aligned} \quad (4)$$

где r_2 , θ_2 , φ — координаты точки наблюдения в сферической системе координат с полюсом в центре 2-й

макрочастицы (см. рис. 1), $D_n^{\pm m}$ — коэффициенты разложения потенциала.

Распределение потенциала каждой макрочастицы в диэлектрике (вакууме) с проницаемостью ε будем искать в виде

$$\begin{aligned} \phi_1(r, \theta, \varphi) &= \frac{1}{r} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n \left(\frac{R}{r}\right)^n P_n^m(\cos \theta) \times \\ &\times [A_n^m \cos(m\varphi) + A_n^{-m} \sin(m\varphi)], \\ \phi_2(r_2, \theta_2, \varphi) &= \frac{1}{r_2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n \left(\frac{R}{r_2}\right)^n P_n^m(\cos \theta_2) \times \\ &\times [B_n^m \cos(m\varphi) + B_n^{-m} \sin(m\varphi)], \end{aligned} \quad (5)$$

где $A_n^{\pm m}$ и $B_n^{\pm m}$ — коэффициенты разложения потенциалов.

Решение в области вне пылевых макрочастиц является суперпозицией (1) и (5):

$$\begin{aligned} \phi(r, \theta, \varphi) &= \phi_E(r, \theta, \varphi) + \\ &+ \phi_1(r, \theta, \varphi) + \phi_2(r_2, \theta_2, \varphi). \end{aligned} \quad (6)$$

Граничные условия для диэлектрических макрочастиц имеют вид [60, 61]

$$\begin{aligned} \phi_I(r, \theta, \varphi)|_{r=a_0} &= \phi_0(r, \theta, \varphi)|_{r=a_0}, \\ \phi(r, \theta, \varphi)|_{r=a_1} &= \phi_I(r, \theta, \varphi)|_{r=a_1}, \\ \phi(r_2, \theta_2, \varphi)|_{r_2=a_2} &= \phi_{II}(r_2, \theta_2, \varphi)|_{r_2=a_2}; \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 \frac{\partial \phi_I}{\partial r} \Big|_{r=a_1} - \varepsilon \frac{\partial \phi}{\partial r} \Big|_{r=a_1} &= 4\pi\sigma_1, \\ \varepsilon_2 \frac{\partial \phi_{II}}{\partial r_2} \Big|_{r_2=a_2} - \varepsilon \frac{\partial \phi}{\partial r_2} \Big|_{r_2=a_2} &= 4\pi\sigma_2, \end{aligned} \quad (8)$$

где σ_i — распределение плотности свободного заряда по поверхности i -й макрочастицы, $i = 1, 2$.

Разложение сферических гармоник, связанных с системой координат с полюсом в центре 2-й макрочастицы, по сферическим гармоникам в системе координат с полюсом в центре 1-й макрочастицы при $r < R$ имеет вид [62, 63]

$$\begin{aligned} \frac{P_n^m(\cos \theta_2)}{r_2^{n+1}} &= \frac{1}{R^{n+1}} \sum_{k=m}^{\infty} C_{k+n}^{k-m} \times \\ &\times \left(\frac{r}{R}\right)^k P_k^m(\cos \theta), \end{aligned} \quad (9)$$

где C_{k+n}^{k-m} — биномиальный коэффициент (число сочетаний),

$$C_{k+n}^{k-m} = \frac{(k+n)!}{(k-m)!(n+m)!}.$$

Аналогичное выражение имеет место для разложения $P_n^m(\cos \theta)/r^{n+1}$ при $r_2 < R$.

В итоге распределение потенциала 2-й макрочастицы в системе координат 1-й (при $r < R$) примет вид

$$\phi_2(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{R} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=0}^k \sum_{n=m}^{\infty} C_{n+k}^{k-m} \left(\frac{r}{R}\right)^n \times \\ \times \left[B_k^m \cos(m\varphi) + B_k^{-m} \sin(m\varphi) \right] P_n^m(\cos \theta). \quad (10)$$

Для определения силы взаимодействия нам необходимо найти коэффициенты $A_n^{\pm m}$ и $B_n^{\pm m}$, для нахождения которых из граничных условий (7), (8), используя (1)–(6) и (10), получаем систему уравнений ($n = 1, 2, \dots, \infty$, $m = 0, 1, \dots, n$)

$$\beta_{1,n} A_n^{\pm m} + (\varepsilon_1 \zeta_n - \varepsilon) x^{2n+1} \times \\ \times \sum_{k=m}^{\infty} C_{n+k}^{k-m} B_k^{\pm m} = \frac{x^n}{n} \alpha_{1,n}^{\pm m} + \\ + a_1^2 x (\varepsilon_1 \zeta_1 - \varepsilon) \delta_{n1} (E_{0z} \delta_{m0} + E_{0x} \delta_{m1}), \quad (11)$$

$$\beta_{2,n} B_n^{\pm m} + (\varepsilon_2 - \varepsilon) y^{2n+1} \times \\ \times \sum_{k=m}^{\infty} C_{n+k}^{k-m} A_k^{\pm m} = \frac{y^n}{n} \alpha_{2,n}^{\pm m} - \\ - a_2^2 y (\varepsilon_2 - \varepsilon) \delta_{n,1} (E_{0z} \delta_{m,0} - E_{0x} \delta_{m,1}). \quad (12)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$\zeta_n = \frac{1 + (1 + n^{-1}) v^{2n+1}}{1 - v^{2n+1}}, \quad x = \frac{a_1}{R}, \quad y = \frac{a_2}{R}, \quad v = \frac{a_0}{a_1}, \\ \beta_{1,n} = \frac{n \varepsilon_1 \zeta_n + \varepsilon (n + 1)}{n}, \quad \beta_{2,n} = \frac{\varepsilon_2 n + \varepsilon (n + 1)}{n}, \\ \alpha_{1,n}^{\pm m} = 4\pi a_1^2 \sigma_{1,n}^{\pm m}, \quad \alpha_{2,n}^{\pm m} = 4\pi a_2^2 \sigma_{2,n}^{\pm m},$$

$\delta_{n,k}$ – символ Кронекера, который равен 1 при $n = k$ и 0 при $n \neq k$.

Для $n = 0$ коэффициенты разложения определяются выражениями

$$A_0 = \frac{q_0 + q_1}{\varepsilon}, \quad B_0 = \frac{q_2}{\varepsilon}, \quad (13)$$

где $q_i = 4\pi a_i^2 \sigma_{i,0}$, $i = 1, 2$, q_0 – заряд, наведенный на проводящем ядре 1-й макрочастицы. В случае изолированного ядра $q_0 = 0$ и коэффициент A_0 , как и B_0 , определяется зарядом макрочастицы. В случае поддержания постоянного потенциала V на проводящем ядре на нем появляется заряд

$$q_0 = \frac{\varepsilon_1 a_0}{\varepsilon + (\varepsilon_1 - \varepsilon) v} \left(\varepsilon V - \frac{q_1}{a_1} - \frac{\varepsilon}{R} \sum_{k=0}^{\infty} B_k \right). \quad (14)$$

В этом случае коэффициент A_0 уже зависит от окру-

жающих 1-ю макрочастицу зарядов и определяется уравнением

$$A_0 + \frac{\varepsilon_1 a_0 x}{\varepsilon_1 a_0 + \varepsilon (a_1 - a_0)} \sum_{k=0}^{\infty} B_k = \\ = \frac{q_1}{\varepsilon} - \frac{\varepsilon_1 a_0}{\varepsilon_1 a_0 + \varepsilon (a_1 - a_0)} \left(\frac{q_1}{\varepsilon} - V a_1 \right). \quad (15)$$

Следовательно, в этом случае уравнение (15) для A_0 должно решаться вместе с системой уравнений (11) и (12).

3. АКСИАЛЬНО-СИММЕТРИЧНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНЫХ ЗАРЯДОВ

Далее подробно рассмотрим аксиально-симметричное распределение свободных зарядов во внешнем поле, направленном вдоль оси z . В этом случае для определения коэффициентов разложения потенциалов из уравнений (11), (12) получаем систему ($n = 1, 2, \dots$)

$$\beta_{1,n} A_n + x^{2n+1} (\varepsilon_1 \zeta_n - \varepsilon) \sum_{k=1}^{\infty} C_{n+k}^k B_k = \frac{x^n}{n} \alpha_{1,n} - \\ - (x^{2n+1} B_0 - E_{0z} a_1^2 x \delta_{n,1}) (\varepsilon_1 \zeta_n - \varepsilon), \quad (16)$$

$$\beta_{2,n} B_n + y^{2n+1} (\varepsilon_2 - \varepsilon) \sum_{k=0}^{\infty} C_{n+k}^k A_k = \\ = \frac{y^n}{n} \alpha_{2,n} - E_{0z} a_2^2 y \delta_{n,1} (\varepsilon_2 - \varepsilon). \quad (17)$$

Далее в основном будем изучать случай, когда $a_1 \gg a_2$, так как решение задачи в случае сравнимых размеров макрочастиц не вызывает трудностей. Ниже везде принято, что 1-й макрочастицей является макрочастица с не меньшим радиусом. Для достижения нужной точности в случае сильно различающихся радиусов требуется значительно меньшее число коэффициентов B_n для меньшей макрочастицы, чем коэффициентов A_n для большей макрочастицы.

Как видно из уравнений (16) и (17), коэффициенты A_n убывают как x^{2n+1} , а коэффициенты B_n – как y^{2n+1} . При близко расположенных макрочастицах межчастичное расстояние приблизительно равно сумме радиусов макрочастиц: $R \approx a_1 + a_2$, поэтому $y \approx a_2/a_1 \ll 1$ и $x \approx 1 - a_2/a_1 \approx 1$. Следовательно, для достижения заданной точности δ нужно учесть следующее число членов разложения:

$$n_B \approx \frac{\ln \delta}{2 \ln y}, \quad n_A \approx \frac{\ln \delta}{2 \ln x}. \quad (18)$$

При $\delta = 10^{-15}$, $L \ll a_2$, $R \approx a_1 + a_2$ из (18) имеем данные, представленные в табл. 1. Видно, что

чем сильнее отличаются радиусы макрочастиц, тем меньше членов разложения нужно учитывать для меньшей макрочастицы. Нужно отметить, что из-за особенностей членов ряда в сумме для определения силы требуется существенно большее число членов для достижения точности в 6–7 знаков. В настоящей работе нужное число членов определялось с $\delta = 10^{-81}$, т.е. было почти на порядок больше приведенных в табл. 1.

Таблица 1. Количество требуемых для достижения заданной точности $\delta = 10^{-15}$ членов разложения потенциалов (5) при $L \ll a_2$, $R = a_1 + a_2$

a_1/a_2	1	10	100	1000
n_A	25	181	1736	17280
n_B	25	78	4	3

Из уравнений (16) найдем коэффициенты A_n и исключим их из уравнений (17). В итоге после простых преобразований с учетом (15) получим

$$\beta_{2,n}B_n - y^{2n+1}(\varepsilon_2 - \varepsilon) \sum_{j=1}^{\infty} (S_{nj} + \vartheta_B)B_j = b_n, \quad (19)$$

где введены следующие обозначения:

$$S_{nj} = \sum_{k=1}^{\infty} C_{n+k}^k C_{j+k}^k \frac{x^{2k+1}}{\beta_{1,k}} (\varepsilon_1 \zeta_k - \varepsilon), \quad (20)$$

$$b_n = \frac{y^n}{n} \alpha_{2,n} - y^{2n+1}(\varepsilon_2 - \varepsilon) \times \\ \times (Q_n - y^{2n+1}B_0S_{n0} + \vartheta_A) - E_{0z}(\varepsilon_2 - \varepsilon) \times \\ \times \left[a_2^2 y \delta_{n,1} + y^{2n-1} \frac{n+1}{\beta_{1,1}} (\varepsilon_1 \zeta_1 - \varepsilon) x^3 \right], \quad (21)$$

$$Q_n = \sum_{k=1}^{\infty} C_{n+k}^k \frac{\alpha_{1,k}}{k \beta_{1,k}} x^k, \quad (22)$$

$$\vartheta_A = \begin{cases} q_1/\varepsilon, & q_0 = 0, \\ \frac{\varepsilon_1 a_0 (a_1 V - x B_0) + (a_1 - a_0) q_1}{(\varepsilon_1 - \varepsilon) a_0 + \varepsilon a_1}, & V = \text{const}, \end{cases}$$

$$\vartheta_B = \begin{cases} 0, & q_0 = 0, \\ \frac{\varepsilon_1 a_0 x}{(\varepsilon_1 - \varepsilon) a_0 + \varepsilon a_1}, & V = \text{const}. \end{cases}$$

Из выражения (20) видна сложность нахождения суммы ряда при близких к единице значениях x , так как при больших k имеет место асимптотическое поведение $\beta_{1,k} \rightarrow 1$, $\zeta_k \rightarrow 1$, поэтому отношение k -го члена ряда к члену с номером $(k-1)$ ведет себя как $x^2(1+n/k)(1+j/k)$ и становится меньше 1 только при $k > (n+j)/2y$. Суммирование ряда в выражении (22) для нахождения Q_n вызывает трудности при равномерной зарядке только половины шара и

этот случай мы рассмотрим ниже. В случае равномерной зарядки всей поверхности первой макрочастицы все коэффициенты Q_n примут нулевое значение.

Для нахождения величин S_{nj} используем следующее разложение:

$$\frac{\varepsilon_1 \zeta_k - \varepsilon}{\beta_{1,k}} = \tau_0 + \frac{\tau_1}{k+1} + \frac{\tau_2}{(k+1)(k+2)} + \\ + \frac{\tau_3}{(k+1)(k+2)[\varepsilon_1 k + \varepsilon(k+1)]} + \\ + v^{2k+1} \left[\tau_{z0} + \frac{\tau_{z1}}{k+1} + \frac{\tau_{z2}}{(k+1)(k+2)} + f_k \right], \quad (23)$$

где

$$\tau_0 = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + \varepsilon}, \quad \tau_1 = -\tau_0 \frac{\varepsilon}{\varepsilon_1 + \varepsilon}, \quad \tau_2 = \tau_1 \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon}, \quad (24)$$

$$\tau_3 = \tau_2(2\varepsilon_1 + \varepsilon);$$

$$\tau_{z0} = \frac{4\varepsilon\varepsilon_1}{(\varepsilon_1 + \varepsilon)^2}, \quad \tau_{z1} = \tau_{z0} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + \varepsilon}, \quad (25)$$

$$\tau_{z2} = \tau_{z1} \frac{5\varepsilon_1 - \varepsilon}{4(\varepsilon_1 + \varepsilon)},$$

f_k — остаток, пропорциональный k^{-3} . В результате имеем

$$S_{nj} = \sum_{i=0}^2 [\tau_i S_{nj}^i(x) + \tau_{zi} S_{nj}^i(xv)] + \Delta S_{nj}, \quad (26)$$

$$\Delta S_{nj} = - \sum_{k=1}^{\infty} C_{n+k}^k C_{j+k}^k x^{2k+1} \times \\ \times \left\{ \frac{\tau_3}{(k+1)(k+2)[\varepsilon_1 k + \varepsilon(k+1)]} - \right. \\ \left. - f_k v^{2k+1} \right\}. \quad (27)$$

Здесь S_{nj}^i — функции, определенные суммами:

$$S_{nj}^i(x) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(n+k)!}{k!n!} \frac{(j+k)!}{j!(k+i)!} x^{2k+1} \equiv \\ \equiv \frac{x}{i!} [{}_2F_1(n+1, j+1; i+1; x^2) - 1], \quad (28)$$

где ${}_2F_1$ — гипергеометрическая функция Гаусса [64, 65] (см. Приложение А).

3.1. Вычисление коэффициентов Q_n в случае неравномерного распределения свободного заряда

Рассмотрим задачу с однородным распределением свободного заряда только по правой половине поверхности первого шара:

$$\sigma_1(\theta) = \sigma \begin{cases} 1, & 0 \leq \theta \leq \pi/2, \\ 0, & \pi/2 < \theta \leq \pi. \end{cases} \quad (29)$$

Разложим распределение свободного заряда по полиномам Лежандра:

$$\sigma_1(\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} \sigma_{1,n} P_n(\cos \theta), \quad (30)$$

где для распределения (29)

$$\begin{aligned} \sigma_{1,n=2k+1} &= \sigma(-1)^k \frac{(2k-1)!!(4k+3)}{2^{k+2}(k+1)!}, \\ k &= 0, 1, 2, \dots, (n = 1, 3, 5, \dots); \quad (31) \\ \sigma_{1,n=0} &= \frac{1}{2}\sigma; \quad \sigma_{1,n=2k} = 0, \quad k = 1, 2, 3, \dots \end{aligned}$$

В этом случае вызывает определенные трудности вычисление величины Q_n из выражения (22), так как члены ряда очень медленно убывают с ростом номера для рассматриваемого распределения заряда (см. рис. 2). Используя (31), из (22) находим

$$\begin{aligned} Q_n &= \frac{\pi a_1^2 \sigma x}{n!} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(n+2k+1)!}{k!(k+1)!} \frac{4k+3}{2k+1} \times \\ &\times \frac{1}{(2k+1)\varepsilon_1 \zeta_{2k+1} + \varepsilon(2k+2)} \left(-\frac{x^2}{4}\right)^k. \quad (32) \end{aligned}$$

Для ускорения сходимости ряда (32) используем разложение:

$$\begin{aligned} \frac{4k+3}{(2k+1)[(2k+1)\zeta_{2k+1}\varepsilon_1 + \varepsilon(2k+2)]} &= \\ &= \frac{\varepsilon_{Q1}}{k+2} + \frac{\varepsilon_{Q2}}{(k+2)(k+3)} + \Theta_k, \quad (33) \end{aligned}$$

где Θ_k — член, убывающий как k^{-3} , коэффициенты

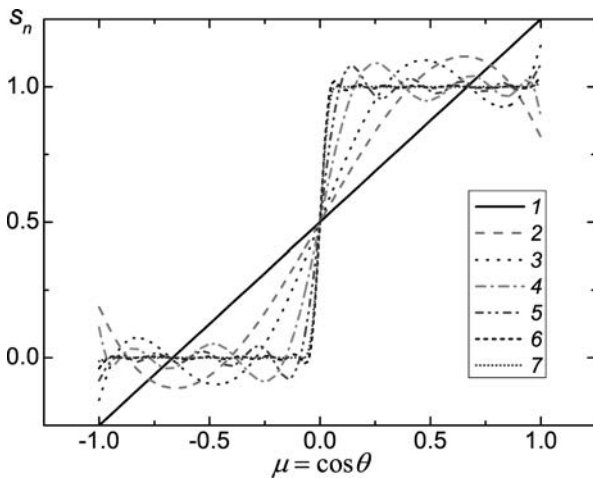


Рис. 2. Зависимость конечной суммы $s_n = \sum_{n=0}^N \sigma_{1,n} P_n(\mu)$ от полярного угла $\mu = \cos \theta$ при разных значениях числа учитываемых членов при суммировании (30): $N = 1$ (кривая 1), 3 (2), 5 (3), 11 (4), 21 (5), 101 (6) и 1001 (7)

ε_{Q1} и ε_{Q2} определены соотношениями

$$\varepsilon_{Q1} = \frac{1}{\varepsilon_1 + \varepsilon}, \quad \varepsilon_{Q2} = \frac{7(\varepsilon_1 + \varepsilon) - 2\varepsilon}{4(\varepsilon_1 + \varepsilon)^2}.$$

Введем функцию, определенную рядом:

$$T_n^a = \frac{1}{(n-1)!} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2k+n)!}{k!(k+a)!} z^k. \quad (34)$$

Процедура вычисления этой функции описана в Приложении В. Тогда функции Q_n вычисляются по формуле

$$\begin{aligned} Q_n &= \pi a_1^2 \sigma x \left[\varepsilon_{Q1} T_{n+1}^2 \left(-\frac{1}{4}x^2\right) + \right. \\ &\quad \left. + \varepsilon_{Q2} T_{n+1}^3 \left(-\frac{1}{4}x^2\right) + \Lambda_n \right], \quad (35) \end{aligned}$$

где Λ_n — быстро сходящаяся величина (см. формулы (32) и (33)),

$$\Lambda_n = \sum_{k=0}^{\infty} \Theta_k \Phi_k, \quad (36)$$

$$\begin{aligned} \Theta_k &= \left(2 + \frac{1}{2k+1}\right) \frac{1}{(2k+1)\beta_{1,2k+1}} - \\ &- \frac{\varepsilon_{Q1}}{k+2} - \frac{\varepsilon_{Q2}}{(k+2)(k+3)}, \quad (37) \end{aligned}$$

а величины Φ_k легко вычисляются с помощью рекуррентного соотношения:

$$\begin{aligned} \Phi_0 &= n+1, \\ \Phi_k &= -x^2 \Phi_{k-1} \left(1 + \frac{n}{2k}\right) \left[1 + \frac{n-1}{2(k+1)}\right], \quad (38) \\ k &= 1, 2, \dots \end{aligned}$$

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИЛЫ, ДЕЙСТВУЮЩЕЙ НА ПЕРВУЮ МАКРОЧАСТИЦУ

Сила, действующая на 1-ю макрочастицу, через максвеллов тензор натяжения $\mathbf{T}$ определяется выражением [60]

$$\mathbf{F} = \oint \mathbf{T}_n \cos \theta dS, \quad (39)$$

где $\mathbf{T}_n$ — нормальная (к поверхности 1-й макрочастицы) составляющая тензора натяжений,

$$\mathbf{T}_n = \frac{\varepsilon}{4\pi} \left(E_n \mathbf{E} - \frac{1}{2} n \mathbf{E}^2 \right). \quad (40)$$

Отсюда для определения z -составляющей силы находим

$$F_z = \frac{\varepsilon a_1^2}{4} \int_0^\pi [(E_r^2 - E_\theta^2) \cos \theta -$$

$$- 2E_r E_\theta \sin \theta] \sin \theta d\theta, \quad (41)$$

где E_r, E_θ — составляющие напряженности электрического поля в сферической системе координат:

$$E_r = -\frac{\partial \phi}{\partial r}, \quad E_\theta = -\frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial \theta}.$$

После интегрирования (41), используя свойства полиномов Лежандра [62, 63], для определения силы получим выражение

$$F_z = \varepsilon A_0 E_{0z} - \frac{\varepsilon}{R^2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(k+n+1)!}{k!n!} A_n B_k. \quad (42)$$

Из уравнения (16) можно получить следующее соотношение ($n = 0, 1, \dots$):

$$\sum_{k=0}^{\infty} C_{k+n+1}^k B_k = \left(\frac{R}{a_1}\right)^{n+2} \left[\frac{4\pi a_1^2 \sigma_{1,n+1}}{(\varepsilon_1 \zeta_{n+1} - \varepsilon)(n+1)} - \frac{\beta_{1,n+1}}{\varepsilon_1 \zeta_{n+1} - \varepsilon} \left(\frac{R}{a_1}\right)^{n+1} A_{n+1} \right]. \quad (43)$$

Теперь, используя (43), из (42) получаем еще одно выражение для определения силы:

$$F_z = \varepsilon A_0 E_{0z} - \frac{q_1 q_2}{\varepsilon R^2} - \frac{q_1}{R^2} \sum_{k=1}^{\infty} (k+1) B_k - \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{R}{a_1}\right)^n \frac{4\pi \varepsilon \sigma_{1,n+1}}{\varepsilon_1 \zeta_{n+1} - \varepsilon} A_n + \frac{\varepsilon}{a_1^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(n+1)\beta_{1,n+1}}{\varepsilon_1 \zeta_{n+1} - \varepsilon} \left(\frac{R}{a_1}\right)^{2n+1} A_n A_{n+1}. \quad (44)$$

В случае однородного распределения свободного заряда по поверхности из (44) вытекает, что

$$F_z = \varepsilon A_0 E_{0z} - \frac{q_1 q_2}{\varepsilon R^2} - \frac{q_1}{R^2} \sum_{k=1}^{\infty} (k+1) B_k + \frac{\varepsilon}{a_1^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(n+1)\beta_{1,n+1}}{\varepsilon_1 \zeta_{n+1} - \varepsilon} \frac{R^{2n+1}}{a_1^{2n+1}} A_n A_{n+1}. \quad (45)$$

Из (45) при $a_0 = 0$ (при этом $\zeta_n = 1$) следует

$$F_z = \varepsilon A_0 E_{0z} - \frac{q_1 q_2}{\varepsilon R^2} - \frac{q_1}{R^2} \sum_{k=1}^{\infty} (k+1) B_k + \frac{\varepsilon}{a_1^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(n+1)\varepsilon_1 + \varepsilon(n+2)}{\varepsilon_1 - \varepsilon} \frac{R^{2n+1}}{a_1^{2n+1}} A_n A_{n+1}. \quad (46)$$

В общем случае для силы, действующей на 2-ю макрочастицу, выполнив аналогичные шаги как и при выводе выражения (42), можно получить

$$F_{2z} = \varepsilon B_0 E_{0z} + \frac{\varepsilon}{R^2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(k+n+1)!}{k!n!} A_k B_n. \quad (47)$$

Двойные суммы в выражениях (42), (47) симметричны относительно перестановки индексов k и n , следовательно, они равны друг другу. Поэтому сравнение выражений (42) и (47) показывает, что при наличии внешнего электрического поля силы, действующие на макрочастицы, не равны друг другу. Сложив выражения (42) и (47), для суммарной силы, действующей на систему из двух макрочастиц, находим

$$F_\Sigma = F_z + F_{2z} = \varepsilon(A_0 + B_0)E_{0z} = (q_1 + q_2)E_{0z}. \quad (48)$$

Последний переход в этом выражении сделан для случая $q_0 = 0$.

Теперь перейдем к численной процедуре вычисления силы. Далее для простоты положим, что внешнее поле отсутствует: $E = 0$. Из выражения (16) видно, что коэффициенты A_n в этом случае можно представить в виде двух слагаемых ($n = 1, 2, \dots$):

$$A_n = A_{\sigma n} + A_{bn}, \quad (49)$$

где слагаемые определены выражениями

$$A_{\sigma n} = \frac{4\pi a_1^2 \sigma_{1,n}}{n\beta_{1,n}} x^n, \quad A_{bn} = -\frac{\varepsilon_1 \zeta_n - \varepsilon}{\beta_{1,n}} x^{2n+1} \sum_{m=0}^{\infty} C_{n+m}^m B_m. \quad (50)$$

Используя (49), представим выражение (42) в виде

$$F_z = F_C + F_{1p} + F_\sigma + F_b, \quad (51)$$

где

$$F_C = -\frac{\varepsilon A_0 B_0}{R^2}, \quad (52)$$

$$F_{1p} = -\frac{\varepsilon A_0}{R^2} \sum_{k=1}^{\infty} (k+1) B_k, \quad (53)$$

$$F_\sigma = -\frac{\varepsilon}{R^2} \sum_{k=0}^{n_B} \frac{B_k}{k!} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(k+n+1)!}{n!} A_{\sigma n}, \quad (54)$$

$$F_b = -\frac{\varepsilon}{R^2} \sum_{k=0}^{n_B} \frac{B_k}{k!} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(k+n+1)!}{n!} A_{bn}. \quad (55)$$

Слагаемыми в выражении (51) являются сила Кулона (52), сила взаимодействия монополярного члена в свободном заряде 1-й макрочастицы с поляризованным зарядом 2-й макрочастицы (53), сила, вызванная неравномерным распределением свободного заряда на поверхности 1-й макрочастицы (54) и сила взаимодействия поляризованного заряда 1-й макрочастицы с поляризованным зарядом 2-й макрочастицы (55).

В случае равномерного распределения свободного заряда по всей поверхности 1-й макрочастицы $A_{\sigma 0} = q_1/\varepsilon$, $A_{\sigma n} = 0$ для $n \geq 1$. Следовательно, в этом случае $F_\sigma = 0$. Для распределения свободного заряда, задаваемого формулой (29), из (54) находим

$$F_\sigma = -\pi \varepsilon x^3 \sigma \sum_{m=0}^{n_B} \frac{B_m}{m!} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(m+2k+2)!}{k!(k+1)!} \times \times \frac{4k+3}{(2k+1)^2} \frac{1}{\beta_{1,2k+1}} \left(-\frac{x^2}{4}\right)^k. \quad (56)$$

Используя (33), это выражение можно привести к виду

$$F_\sigma = -\pi \varepsilon x^3 \left\{ \sigma \sum_{m=0}^{n_B} B_m (m+1) \times \times \left[\varepsilon_{Q1} T_{m+2}^2 \left(-\frac{x^2}{4}\right) + \varepsilon_{Q2} T_{m+2}^3 \left(-\frac{x^2}{4}\right) \right] + \right. \\ \left. + \sum_{m=0}^{n_B} \frac{B_m}{m!} \sum_{k=0}^{\infty} \Theta_k \frac{(m+2k+2)!}{k!(k+1)!} \left(-\frac{x^2}{4}\right)^k \right\}, \quad (57)$$

где Θ_k определены выражением (37).

Используя определение (50), из (55) находим

$$F_b = \frac{\varepsilon}{R^2} \sum_{k=0}^{n_B} \sum_{m=0}^{n_B} B_k B_m \Lambda_{k,m}, \quad (58)$$

где

$$\Lambda_{k,m} = \sum_{n=1}^{\infty} (n+1) C_{k+n+1}^k C_{n+m}^m \times \times \frac{\varepsilon_1 \zeta_n - \varepsilon}{\beta_{1,n}} x^{2n+1}. \quad (59)$$

Используя разложение (23) и выражение (26), с учетом равенства

$$(n+1)C_{k+n+1}^k = (k+1)C_{k+n+1}^{k+1}$$

из (59) можно найти

$$\Lambda_{k,m} = (k+1)S_{k+1,m}. \quad (60)$$

В заключение данного раздела отметим, что выражение для силы (44) можно представить в виде, удобном для расчетов в случае сравнимых радиусов макрочастиц:

$$F_z = -\frac{q_1 q_2}{\varepsilon R^2} - \frac{q_1}{R^2} \sum_{k=1}^{n_B} (k+1) B_k - \\ - \frac{\varepsilon}{R^2} \sum_{n=1}^{n_A} \frac{(n+1)\alpha_{1,n}}{n\varepsilon_1 \zeta_n + \varepsilon(n+1)} x^n \tilde{A}_{n+1} +$$

$$+ \frac{\varepsilon}{R^2} \sum_{n=1}^{n_A} \frac{n(n+1)(\varepsilon_1 \zeta_n - \varepsilon)}{n\varepsilon_1 \zeta_n + \varepsilon(n+1)} x^{2n+1} \tilde{A}_n \tilde{A}_{n+1}, \quad (61)$$

где введены редуцированные коэффициенты:

$$\tilde{A}_n = \sum_{k=0}^{n_B} C_{n+k}^k B_k.$$

В случае наличия металлического ядра у второй макрочастицы в уравнениях, например, (12), (17), (19) и (21), содержащих ε_2 , эта величина заменится на величину

$$\varepsilon_{2,n} = \varepsilon_2 \frac{1 + (1+n^{-1})(a_{20}/a_2)^{2n+1}}{1 - (a_{20}/a_2)^{2n+1}},$$

где a_{20} — радиус металлического ядра второй макрочастицы.

4.1. Взаимодействие точечного заряда со сферической макрочастицей с неоднородным распределением свободного заряда по ее поверхности

Для проверки полученных выше выражений для силы рассмотрим случай, когда 2-я макрочастица является точечной. Переход к этому случаю легко осуществляется равенством $\varepsilon_2 = \varepsilon$. Из (17) в этом случае имеем $B_n = 0$, $n = 1, 2, \dots$, и из (16) легко находим

$$A_n = \frac{x^n}{n\beta_{1,n}} \alpha_{1,n} - (x^{2n+1} B_0 - E_{0z} a_1^2 x \delta_{n,1}) \times \times \frac{\varepsilon_1 \zeta_n - \varepsilon}{\beta_{1,n}}, \quad n = 1, 2, \dots$$

В случае однородного распределения свободного заряда по всей поверхности 1-й макрочастицы $A_{\sigma n} = 0$ для $n \geq 1$ и, следовательно, $F_\sigma = 0$. Из (55) в этом случае следует, что

$$F_b = \frac{q_2^2}{\varepsilon R^2} \sum_{n=1}^{\infty} (n+1) \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{n\varepsilon_1 + (n+1)\varepsilon} x^{2n+1}. \quad (62)$$

Это выражение совпадает с хорошо известной формулой для силы взаимодействия точечного заряда со сферической макрочастицей [60]. Используя разложение (23), из этого выражения находим¹⁾

$$F_{b0} = \frac{q_2^2}{\varepsilon R^2} \left\{ \tau_0 x [{}_2F_1(1, 2; 1; x^2) - 1] + \right. \\ \left. + \tau_1 x [{}_2F_1(1, 2; 2; x^2) - 1] + \right.$$

¹⁾ При получении данного выражения принято во внимание, что $n+1 = (2)_n/(1)_n$, $1 = (1)_n/(1)_n = (2)_n/(2)_n$, $(n+2)^{-1} = \frac{1}{2}(2)_n/(3)_n$.

Таблица 2. Сила взаимодействия, рассчитанная по изложенной в настоящей работе методике при следующих параметрах: $\sigma_1/e = 10^{-2} \text{ нм}^{-2}$, $q_2/e = 385$, $a_2 = 100 \text{ нм}$, $a_0 = 0$, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 4$ (окись кремния), $\varepsilon = 1$ при $L = 0.1 \text{ нм}$ для различных значений отношения a_1/a_2 (символ W в нижнем индексе в обозначении силы означает распределение свободного заряда по всей поверхности сферы, R — по правой половине поверхности сферы)

a_1/a_2	$F_{z(W)}, 10^{-9} \text{ Н}$	$F_{z(W)}/F_C$	n_A	$F_{z(R)}, 10^{-9} \text{ Н}$	$F_{z(R)}/F_C$
10	5.8064	0.6296	941	4.7523	1.0306
10^2	9.2337	0.8439	6671	6.8628	1.2544
10^3	9.7169	0.8723	57006	7.1542	1.2845
10^4	9.7673	0.8752	523803	7.1845	1.2876

$$+ \frac{1}{2} \tau_2 x [{}_2F_1(1, 2; 3; x^2) - 1] + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\tau_3}{(n+2)[\varepsilon_1 n + \varepsilon(n+1)]} x^{2n+1} \}. \quad (63)$$

Полная сила будет определяться суммой кулоновского члена (52) и выражения (63). Отметим, что

$${}_2F_1(1, 2; 1; z) = \frac{1}{(1-z)^2},$$

$${}_2F_1(1, 2; 2; z) = \frac{1}{1-z},$$

$${}_2F_1(1, 2; 3; z) = -\frac{2}{z^2} [z + \ln(1-z)].$$

В случае однородного распределения свободного заряда только по половине поверхности 1-й частицы из (54), используя (31) и (50), для случая точечной 2-й частицы (отлично от нуля только B_0), можно получить

$$F_{\sigma 0} = -\frac{q_1 q_2 x}{R_2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2k)!}{(k!)^2} \times \frac{4k+3}{(2k+1)\varepsilon_1 \zeta_{2k+1} + \varepsilon(2k+2)} \left(-\frac{x^2}{4}\right)^k. \quad (64)$$

С целью дополнительной проверки полученных выше результатов применим вместо (38) другое разложение:

$$\left[1 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{(4k+3)(\varepsilon_1 + \varepsilon)}\right]^{-1} = 1 + \frac{\eta_{1,1}}{k+1} + \frac{\eta_{1,2}}{(k+1)(k+2)} + \frac{\eta_{1,3}}{(k+1)(k+2)[(2k+1)\varepsilon_1 + (2k+2)\varepsilon]}, \quad (65)$$

где

$$\eta_{1,1} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{4(\varepsilon_1 + \varepsilon)}, \quad \eta_{1,2} = \frac{\varepsilon_1 \eta_{1,1}}{2(\varepsilon_1 + \varepsilon)}, \quad (66)$$

$$\eta_{1,3} = \eta_{1,2}(3\varepsilon_1 + 2\varepsilon).$$

Используем следующие суммы [66] ($|z| < 1/4$):

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2k)!}{(k!)^2} z^k &= \frac{1}{(1-4z)^{1/2}}, \\ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2k)! z^{k+1}}{k!(k+1)!} &= \frac{1}{2} [1 - (1-4z)^{1/2}], \\ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2k)! z^{k+2}}{k!(k+2)!} &= \frac{1}{12} [(1-4z)^{3/2} + 6z - 1]. \end{aligned} \quad (67)$$

Окончательно из (64) и (65) находим

$$\begin{aligned} F_{\sigma 0} &= -\frac{2q_1 q_2 x}{R^2(\varepsilon_1 + \varepsilon)} \left\{ \frac{1}{(1+x^2)^{1/2}} - \frac{2\eta_{1,1}}{x^2} [1 - (1+x^2)^{1/2}] + \frac{4\eta_{1,2}}{3x^4} \left[(1+x^2)^{3/2} - \frac{3}{2}x^2 - 1\right] \right\} - \\ &\quad - \frac{q_1 q_2 x}{R^2} \sum_{k=0}^{\infty} \Gamma_k \frac{(2k)!}{(k!)^2} \left(-\frac{x^2}{4}\right)^k, \end{aligned} \quad (68)$$

где

$$\begin{aligned} \Gamma_k &= \frac{4k+3}{(2k+1)\varepsilon_1 \zeta_{2k+1} + \varepsilon(2k+2)} - \\ &\quad - \frac{2}{\varepsilon_1 + \varepsilon} \left[1 + \frac{\eta_{1,1}}{k+1} + \frac{\eta_{1,2}}{(k+1)(k+2)}\right]. \end{aligned} \quad (69)$$

5. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Численные расчеты были проведены при трех вариантах распределения свободного заряда по поверхности каждой из макрочастиц: по всей ее поверхности (далее этот вариант обозначается буквой W), по правой (R) и по левой (L) половине. Распределение свободного заряда и его разложение по

Таблица 3. Сила взаимодействия (в 10^{-9} Н), рассчитанная с использованием бисферической и сферической систем координат при следующих параметрах: $\sigma_1/e = 10^{-2}$ нм $^{-2}$, $q_2/e = 385$, $a_2 = 100$ нм, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 4$, $\varepsilon = 1$ при $L = 0.1$ нм для различных значений отношения a_1/a_2

a_1/a_2	$F_{z, bisph}$ [38]	F_z (52) + (58)	F_{inf} [38]	L_{max} [38]	F_{ps} (52) + (63)
10	5.80665	5.80641	9.773	1674	8.742
10^2	9.23364	9.23369	9.773	1604	10.43
10^3	9.71688	9.71691	9.773	1597	10.63
10^4	9.76706	9.76731	9.773	1596	10.65

мультипольным моментам для первой частицы в варианте R и для второй в варианте L задается выражениями (29) и (31), а в варианте L для первой и R для второй определяется выражениями

$$\sigma_i(\theta) = \sigma \begin{cases} 0, & 0 \leq \theta_i \leq \pi/2, \\ 1, & \pi/2 < \theta_i \leq \pi; \end{cases} \quad (70)$$

$$\sigma_{i, n=2k+1} = \frac{q_i}{4\pi a_i^2} (-1)^{k+1} \frac{(2k-1)!!(4k+3)}{2^{k+2}(k+1)!},$$

$$k = 0, 1, 2, \dots, (n = 1, 3, 5, \dots); \quad (71)$$

$$\sigma_{i, n=0} = \frac{q_i}{8\pi a_i^2}; \quad \sigma_{1, n=2k} = 0, \quad k = 1, 2, 3, \dots,$$

т. е. распределения (31) и (71) различаются только знаком для нечетных членов разложения.

Результаты численных расчетов силы взаимодействия представлены в табл. 2–4. В табл. 2 приведены значения силы взаимодействия, рассчитанные с использованием сферической системы координат по изложенной в настоящей работе методике. Видно, что с ростом отношения радиусов макрочастиц сила взаимодействия растет, а относительное отклонение от силы Кулона уменьшается. Там же приведены значения силы в случае распределения свободного заряда только по половине поверхности большой макрочастицы. Видно, что сила уменьшилась, что связано с двухкратным уменьшением заряда 1-й макрочастицы. Но отношение этой силы к силе Кулона заметно выросло. В табл. 2 также приведено число учитываемых мультипольных членов разложения потенциала большой макрочастицы, которое при $a_1/a_2 = 10^4$ оказывается огромным и при котором определение коэффициентов разложения обычными методами было бы невозможным.

Таблица 3 показывает хорошее согласие результатов, полученных в расчетах с использованием сферической и бисферической систем координат (про расчеты последним методом см. более подробно в работах [38, 43]). В этой таблице также приведены значения силы взаимодействия в случае $a_1 = \infty$ (F_{inf}), к которым близки значения силы при

$a_1/a_2 = 10^4$. Там же приведено максимальное число членов разложения потенциала в бисферической системе координат (L_{max}), которое практически не меняется при изменении отношения радиусов и при $a_1/a_2 = 10^4$ оказывается на два порядка меньше, чем требуется при использовании сферической системы координат.

Таблица 4. Сила взаимодействия, рассчитанная по изложенной в настоящей работе методике при следующих параметрах: $\sigma_1/e = 10^{-3}$ нм $^{-2}$, $q_2/e = 400$, $a_2 = 100$ нм, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 4$, $\varepsilon = 1$ при $L = 0.1$ нм для различных значений $d_1 = a_1 - a_0$, и различном характере распределения свободного заряда: W — по всей поверхности, R — по правой половине поверхности 1-й макрочастицы

a_1/a_2	$F_z, 10^{-10}$ Н			
	W		R	
	$d_1 = a_1$	$d_1 = 10$ нм	$d_1 = a_1$	$d_1 = 10$ нм
10	4.4992	−0.6515	0.8452	−7.4898
10^2	6.2044	1.3140	1.9454	−6.6508
10^3	6.4276	1.5839	2.0972	−6.5128
10^4	6.4508	1.6125	2.1131	−6.4973

Из табл. 4 видно, во-первых, что в случае распределения свободного заряда только по половине поверхности сферы сила взаимодействия оказывается меньше, чем в случае распределения по всей поверхности сферы, что уже отмечалось выше и что естественно, так как при сохранении постоянной плотности поверхностного заряда полный заряд в первом случае оказывается в два раза меньше. Но уменьшение силы произошло более чем в два раза, в отличие от данных, приведенных в табл. 2, где уменьшение было заметно меньше чем в два раза, что связано с уменьшением плотности свободного заряда 1-й макрочастицы в 10 раз. Во-вторых, введение металлического ядра также приводит к уменьшению силы взаимодействия, что связано с большей эффективной поляризуемостью такой макрочастицы по сравнению с полностью диэлектрической макрочастицей. Это приводит даже к переходу от отталкивания к притяжению макрочастиц при $a_1/a_2 = 10$ в слу-

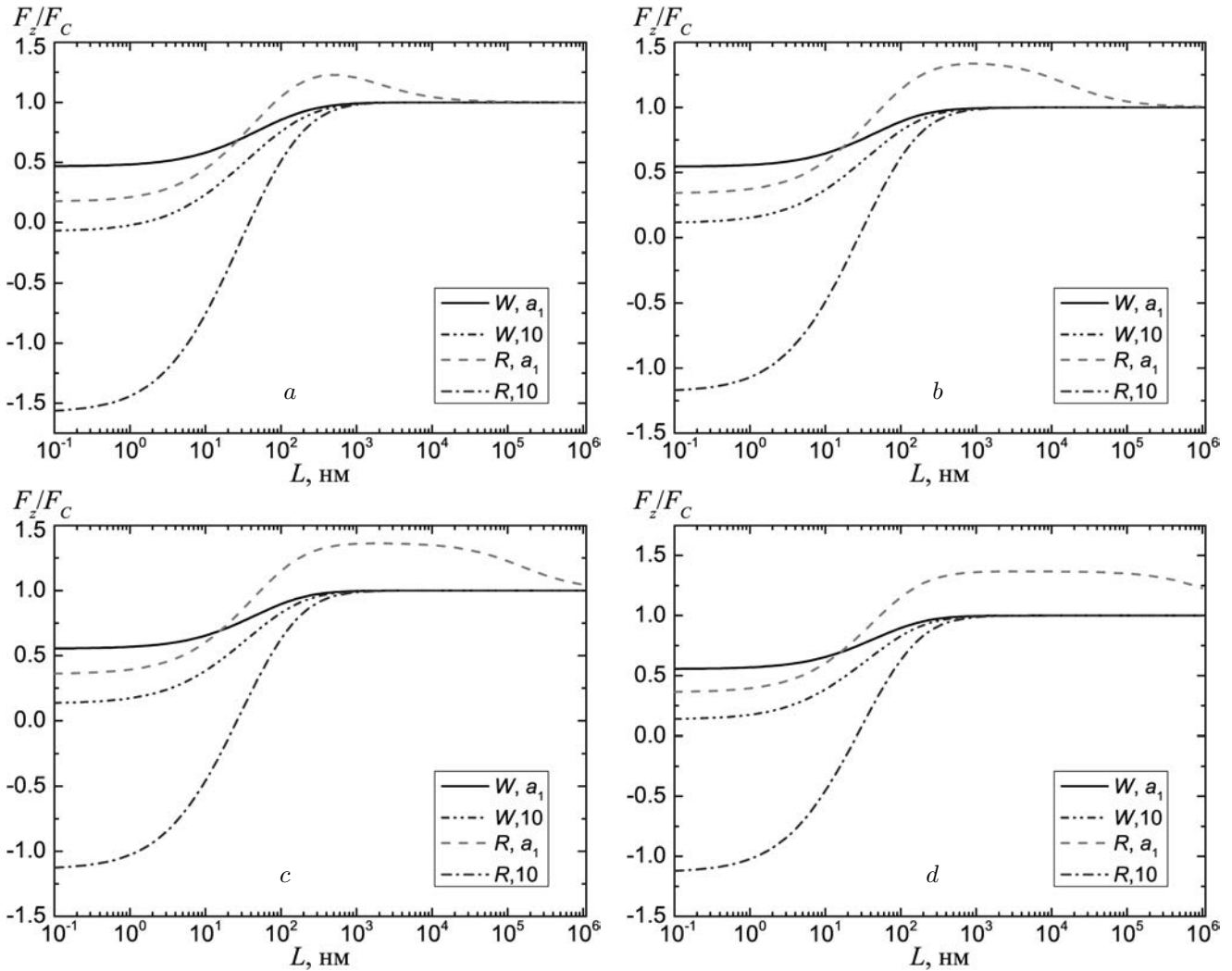


Рис. 3. Зависимости силы взаимодействия, приведенной к кулоновской, от расстояния между поверхностями макрочастиц при следующих параметрах: $\sigma_1/e = 10^{-3} \text{ нм}^{-2}$, $q_2/e = 400$, $a_2 = 100 \text{ нм}$, $a_1/a_2 = 10$ (a), 10^2 (b), 10^3 (c) и 10^4 (d), $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 4$, $\varepsilon = 1$. Первый символ в обозначении кривых указывает на характер распределения свободного заряда по поверхности 1-й макрочастицы: W — по всей поверхности, R — по правой половине; затем указана толщина диэлектрической пленки ($d_1 = a_1 - a_0$) в нанометрах

чае равномерного распределения заряда по всей поверхности 1-й макрочастицы и для всех отношений радиусов при зарядке только ее правой половины. Главное отличие параметров при расчете данных в табл. 2 и 4 заключается в 10-кратном уменьшении плотности свободного заряда в последней таблице. Поэтому отталкивательный кулоновский вклад в силу взаимодействия уменьшился в 10 раз, что привело к увеличению веса притягательной составляющей силы F_B (55), пропорциональной q_2^2 (см. (62)).

Представленные на рис. 3 зависимости силы взаимодействия от наименьшего расстояния между поверхностями макрочастиц подтверждают выводы, сделанные выше относительно поведения силы взаимодействия на малых расстояниях. По мере роста

межчастичного расстояния все зависимости монотонно сходятся к кулоновской, кроме кривой R, a_1 , которая проходит через максимум (отметим, что незначительное превышение силы над силой Кулона наблюдается и на зависимости $R, 10$, но это превышение составляет величину порядка 0.01%). При этом область расстояний, на которых сила взаимодействия превышает силу Кулона, с ростом отношения радиусов заметно расширяется. В варианте R свободный заряд распределен по стороне 1-й макрочастицы, обращенной ко 2-й макрочастице. Именно по этой причине сила отталкивания оказывается больше кулоновской. При введении металлического ядра этот эффект значительно снижается.

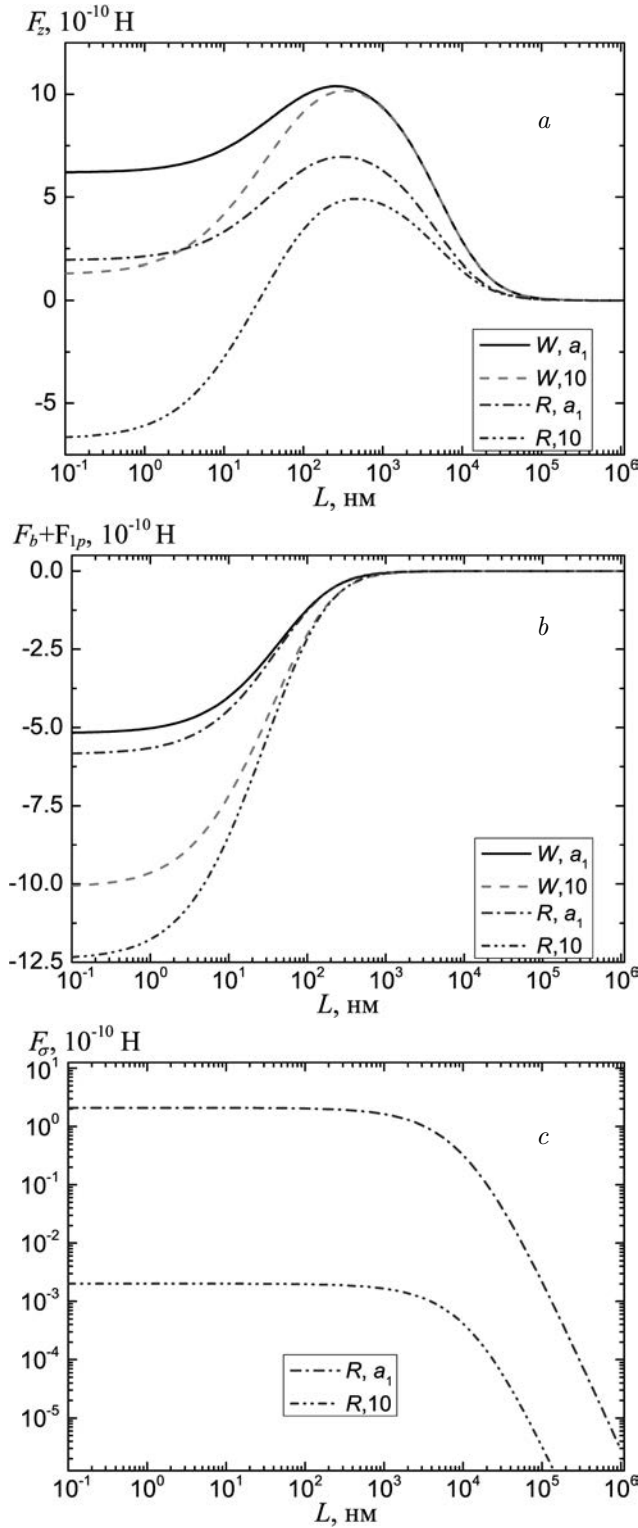


Рис. 4. Зависимости полной силы взаимодействия (а), $F_b + F_{lp}$ (б) и F_σ (в) от расстояния между поверхностями полностью диэлектрических макрочастиц, рассчитанные с использованием сферической системы координат при следующих параметрах: $\sigma_1/e = 10^{-3} \text{ нм}^{-2}$, $q_2/e = 400$, $a_2 = 100 \text{ нм}$, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 4$, $\varepsilon = 1$, $a_1/a_2 = 10^2$. Обозначения кривых такие же, как на рис. 3

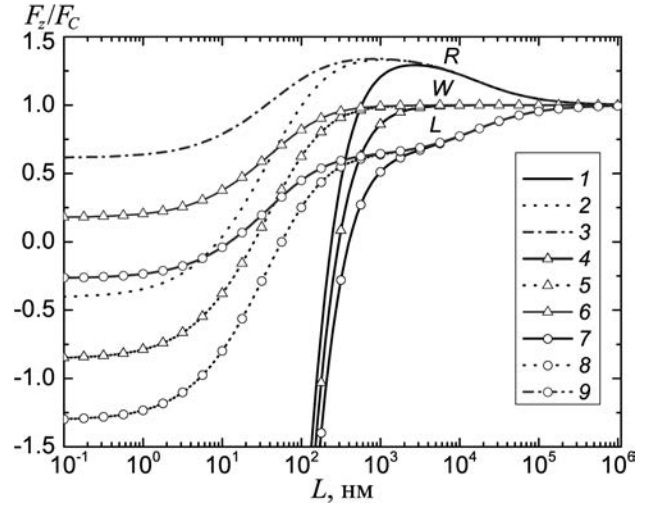


Рис. 5. Зависимости приведенной силы взаимодействия от расстояния между поверхностями при следующих параметрах: $q_1/e = 10^4$, $a_1 = 10^2 a_2$, $a_2 = 100 \text{ нм}$, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 4$, $\varepsilon = 1$, при $q_2/e = 100$ (кривые 1, 4, 7), 25 (2, 5, 8), 5 (3, 6, 9) и вариантах распределения свободного заряда R по правой половине (кривые 1–3), W по всей поверхности (4–6) и L по левой половине поверхности (7–9) 1-й макро-частицы

На рис. 4 приведены зависимости силы взаимодействия и ее составляющих от наименьшего расстояния между поверхностями макрочастиц для рассмотренных на рис. 3 вариантов распределения свободного заряда и наличия или отсутствия металлического ядра для $a_1 = 100a_2$. Видно, что на всех межчастичных расстояниях наибольшей оказывается сила взаимодействия для полностью диэлектрических макрочастиц при равномерном распределении свободного заряда по всей поверхности. Введение металлического ядра приводит к заметному уменьшению силы на малых расстояниях. Отметим, что сила во всех вариантах на рис. 4а проходит через максимум и только в варианте R, a_1 ее уменьшение после максимума происходит медленнее, чем на обратно квадратичной зависимости от межчастичного расстояния силы Кулона (при малых $L \ll a_1$ межчастичное расстояние практически не меняется). Из рис. 4б видно, что притягательная составляющая в силе взаимодействия значительно вырастает при введении металлического ядра и оказывается наибольшей по абсолютной величине в случае зарядки только правой половины 1-й макро-частицы. Это является следствием двукратного уменьшения заряда при сохранении постоянной плотности свободного заряда. Расчеты при постоянном заряде 1-й макро-частицы подтверждают этот вывод. В этом случае зависимости силы от межчастичного расстояния для заданного заряда q_2 нигде не пере-

секались, располагаясь сверху вниз в порядке вариантов распределения свободного заряда R , W и L (см. рис. 5).

Значительное уменьшение составляющей силы, связанной с неоднородностью распределения поверхностного заряда, при введении металлического ядра очень хорошо видно из рис. 4с. Следовательно, металлическое ядро практически сводит к нулю эффект от односторонней зарядки 1-й макрочастицы. При увеличении диэлектрической проницаемости макрочастиц влияние металлического ядра уменьшается и, как видно из рис. 6, при $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 80$ практически исчезает.

На рис. 7 представлены зависимости приведенной силы взаимодействия от расстояния между поверхностями диэлектрических макрочастиц без металлических ядер для девяти вариантов распределения свободного заряда по их поверхностям. Видно, что наибольшее влияние на силу взаимодействия оказывает характер распределения на 1-й макрочастице (большого размера) и значения силы убывают в порядке вариантов распределения свободного заряда R , W и L по ее поверхности. Влияние характера распределения свободного заряда 2-й (меньшего размера) макрочастицы оказывается наибольшим в варианте распределения по поверхности 1-й L , меньше в варианте R и слабо заметным в варианте W .

При наличии металлического ядра под тонкой диэлектрической пленкой толщиной 10 нм внутри 1-й макрочастицы картина существенным образом меняется (см. рис. 8). В этом случае характер распределения свободного заряда по поверхности 2-й макрочастицы оказывает заметное влияние, а различие в зависимостях силы в вариантах распределения по поверхности 1-й макрочастицы L и R практически исчезает.

Замена 2-й макрочастицы на двухслойную с диэлектрическим слоем над металлическим ядром толщиной 10 нм, как видно из рис. 9, по сравнению с рис. 7 приводит практически к полному исчезновению зависимости силы от характера распределения свободного заряда по поверхности 2-й макрочастицы.

На рис. 10 представлены зависимости приведенной силы взаимодействия от расстояния между поверхностями двухслойных макрочастиц с диэлектрическими слоями над металлическими ядрами толщиной 10 нм. Видно, что в этом случае влияние неоднородности распределения свободного заряда заметно снижается. Так же, как на рис. 9, различие зависимостей силы в вариантах распределения

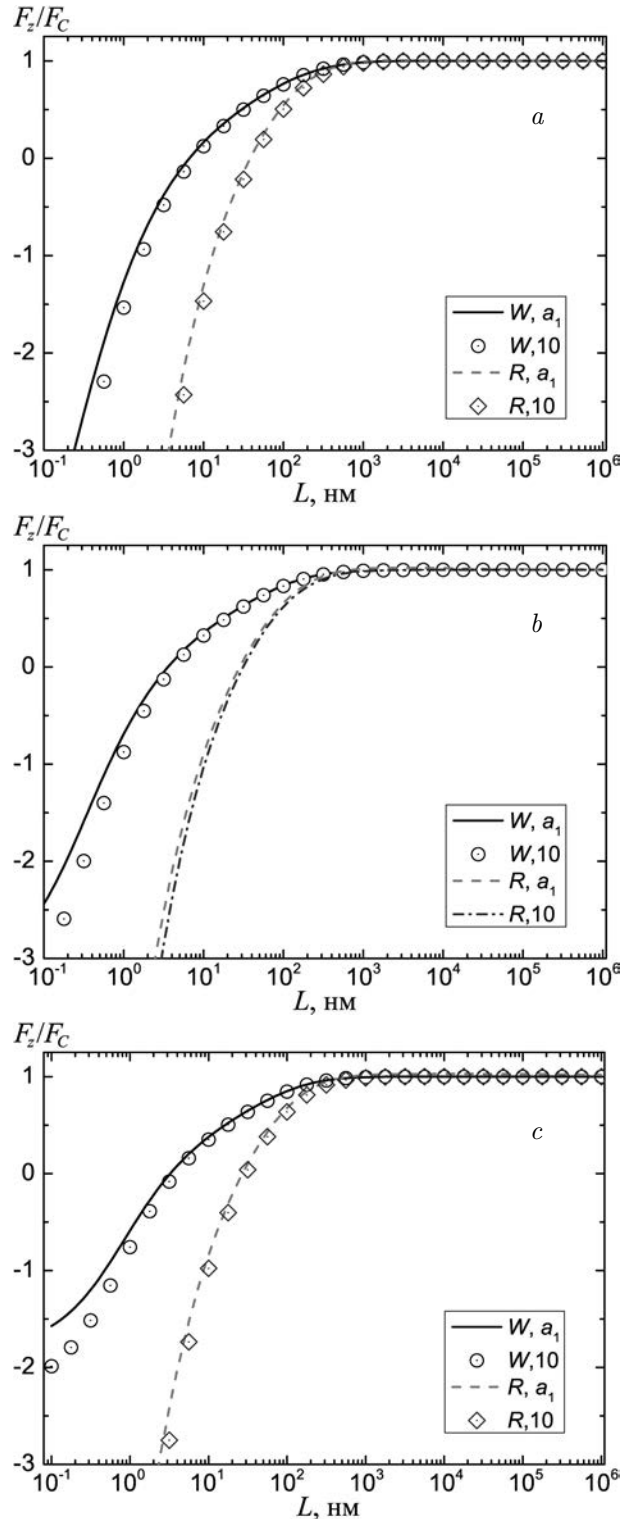


Рис. 6. Зависимости приведенной силы взаимодействия от расстояния между поверхностями полностью диэлектрических макрочастиц, рассчитанные с использованием сферической системы координат при следующих параметрах: $\sigma_1/e = 10^{-3} \text{ нм}^{-2}$, $q_2/e = 400$, $a_2 = 100 \text{ нм}$, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 80$ (вода), $\varepsilon = 1$, $a_1/a_2 = 10$ (a), 100 (b), 10^4 (c). Обозначения кривых такие же, как на рис. 3

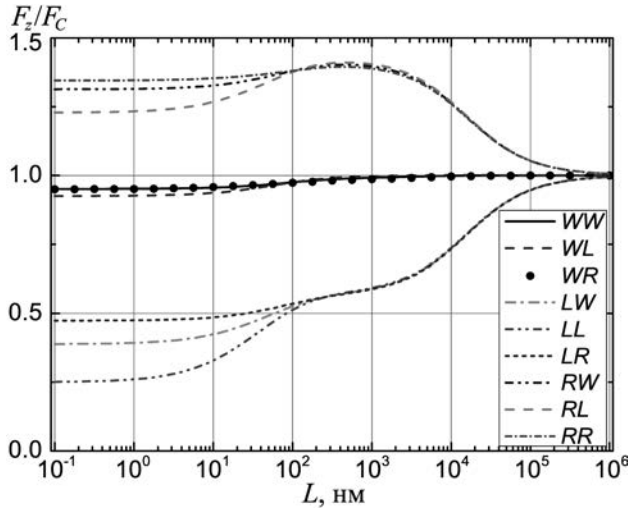


Рис. 7. Зависимости приведенной силы взаимодействия от расстояния между поверхностями полностью диэлектрических макрочастиц при следующих параметрах: $\sigma_1/e = 10^{-3} \text{ нм}^{-2}$, $q_2/e = 100$, $a_2 = 100 \text{ нм}$, $a_1/a_2 = 10^2$, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 3.1$ (лед), $\varepsilon = 1$ для различных вариантов распределения свободного заряда по поверхности макрочастиц. Первый символ в обозначении кривых указывает характер распределения свободного заряда по поверхности 1-й макрочастицы, второй — по поверхности 2-й (W — равномерно по всей поверхности, L — равномерно по левой половине поверхности и R — по правой половине поверхности)

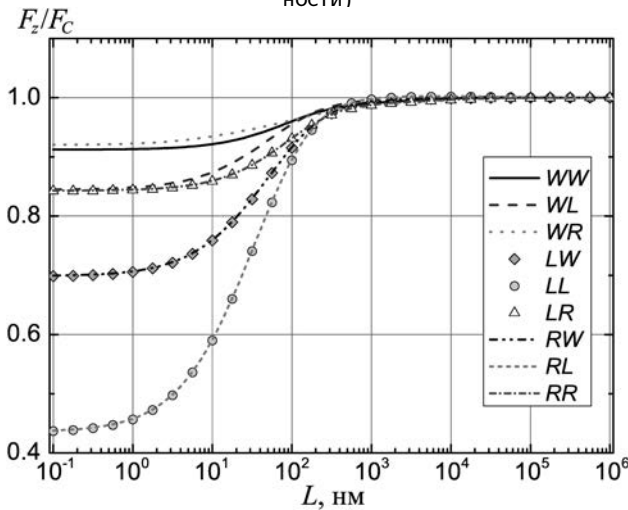


Рис. 8. Зависимости приведенной силы взаимодействия от расстояния между поверхностями 1-й двухслойной макрочастицы с диэлектрическим слоем над металлическим ядром толщиной 10 нм и полностью диэлектрической 2-й макрочастицы. Остальные параметры и обозначения кривых, как на рис. 6

по поверхности 1-й макрочастицы L и R практически отсутствует.

Численные расчеты показали, что толщина диэлектрической пленки также оказывает влияние на

взаимодействие макрочастиц. На рис. 11 приведены зависимости силы взаимодействия для различных толщин диэлектрической пленки из окиси кремния $\varepsilon_1 = 4$ на поверхности металлической 1-й макрочастицы, при этом 2-я макрочастица полагалась полностью состоящей из окиси кремния. Видно, что уже при толщине пленки 0.1 нм проявляется ее влияние на силу взаимодействия на малых расстояниях. При толщине пленки более 10^3 нм сила перестает меняться при ее увеличении.

В случае одинаковых макрочастиц зависимость от толщины пленок оказывается существенно более слабой, что демонстрирует рис. 12. Даже при толщине пленок на макрочастицах в 10 нм, что составляет 1% от радиуса макрочастиц, сила взаимодействия практически не отличается от силы взаимодействия полностью металлических макрочастиц. По мере роста толщины пленок сила взаимодействия все больше отклоняется от силы взаимодействия металлических макрочастиц и приближается к зависимости полностью диэлектрических макрочастиц (кривая 5).

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведено исследование влияния диэлектрической пленки на поверхности проводящих пылевых частиц на их электростатическое взаимодействие. Особое внимание уделено слу-

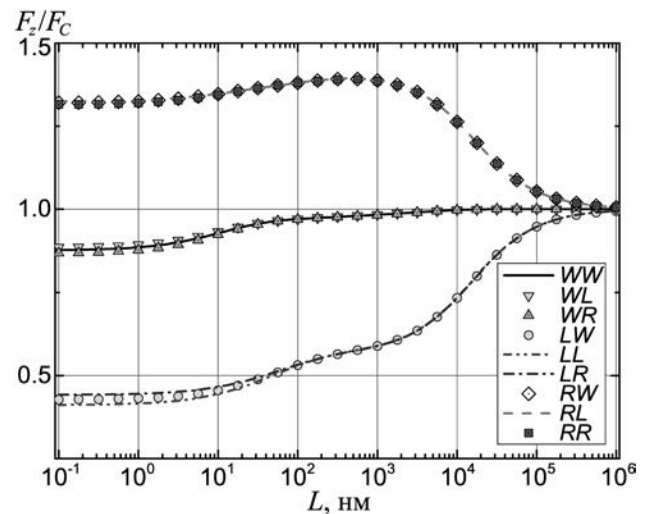


Рис. 9. Зависимости приведенной силы взаимодействия от расстояния между поверхностями полностью диэлектрической 1-й макрочастицы и 2-й двухслойной макрочастицы с диэлектрическим слоем над металлическим ядром толщиной 10 нм. Остальные параметры и обозначения кривых, как на рис. 6

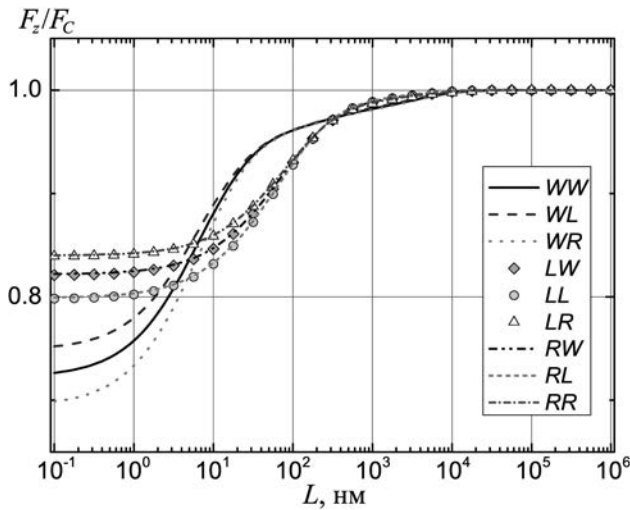


Рис. 10. Зависимости приведенной силы взаимодействия от расстояния между поверхностями двухслойных макро-частиц с диэлектрическими слоями над металлическими ядрами толщиной 10 нм. Остальные параметры и обозначения кривых, как на рис. 6

чаю сильно различающихся радиусов макро-частиц и случаю неравномерного распределения поверхностного заряда с вариантами равномерного распределения свободного заряда на каждой из макро-частиц по всей поверхности, по левым и/или правым полусферам. Продемонстрирована эффективность разработанной методики расчета медленно сходящихся рядов, связанных с медленным убыванием коэффициентов разложения потенциала большей макро-частицы при малых межчастичных расстояниях и с медленным убыванием коэффициентов разложения свободного заряда по мультипольным моментам в случае распределения свободного заряда только по половине поверхности большей макро-частицы. Показано, что как характер распределения свободного заряда, так и наличие металлического ядра под тонкой диэлектрической пленкой приводят к заметному изменению силы взаимодействия, что должно быть принято во внимание при моделировании процессов взаимодействия микро- и нано-размерных частиц в различных экспериментальных и технологических установках.

Благодарности. Автор выражает благодарность Д. И. Астахову, П. В. Крайнову и В. В. Медведеву из Института спектроскопии РАН за многократные полезные обсуждения результатов данной работы.

Финансирование. Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-01000).

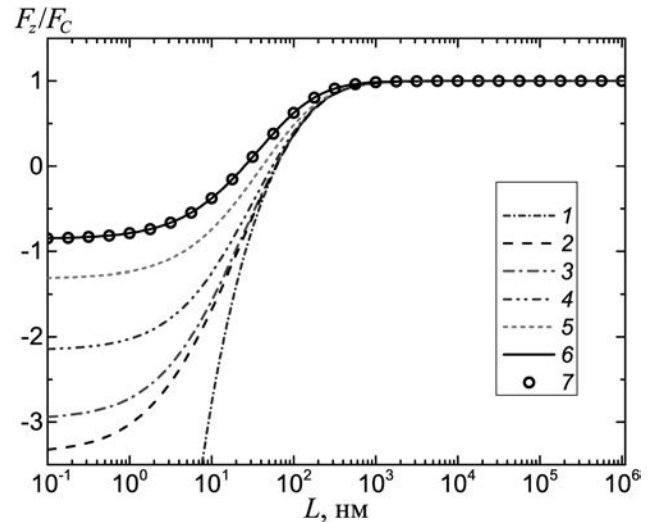


Рис. 11. Зависимости приведенной силы взаимодействия для различных толщин диэлектрической пленки с $\varepsilon_1 = 4$ на поверхности металлической 1-й макро-частицы от расстояния между поверхностями макро-частиц при их равномерной зарядке по всей поверхности и следующих параметрах: $q_1/e = 10^4$, $q_2/e = 10$, $a_2 = 100$ нм, $a_1/a_2 = 10^2$, $\varepsilon_2 = 4$, $\varepsilon = 1$, $d_1 \equiv a_1 - a_0 = 0$ (1), 0.1 нм (2), 5 нм (3), 25 нм (4), 10² нм (5), 10³ нм (6), 10⁴ нм (7)

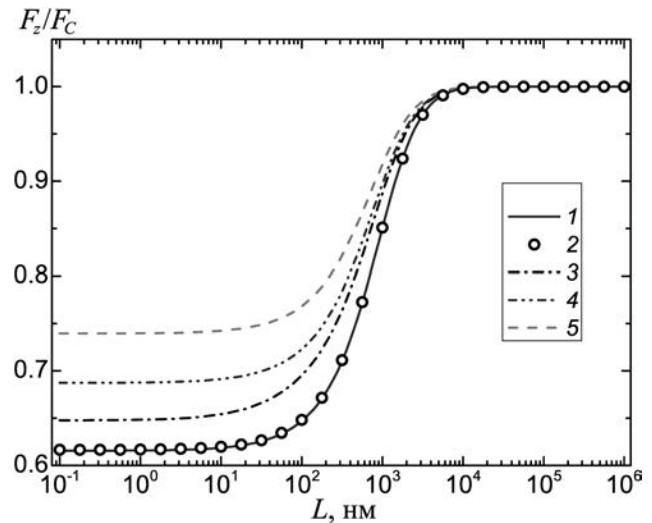


Рис. 12. Зависимости приведенной силы взаимодействия от расстояния между поверхностями одинаковых металлических макро-частиц для различных толщин диэлектрических пленок с $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 4$ на их поверхностях, при их равномерной зарядке по всей поверхности и следующих параметрах: $q_1/e = q_2/e = 10^3$, $a_1 = a_2 = 10^3$ нм, $\varepsilon = 1$, $d_1 \equiv a_1 - a_0 = d_2 \equiv a_2 - a_{20} = 0$ (1), 10 нм (2), 100 нм (3), 250 нм (4), 10³ нм (5)

**ПРИЛОЖЕНИЕ А.
ПРОЦЕДУРА ВЫЧИСЛЕНИЯ
ГИПЕРГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ФУНКЦИИ
ГАУССА**

Гипергеометрическая функция Гаусса ${}_2F_1$ определяется соотношением [64, 65]

$${}_2F_1(a, b; c; z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a)_n (b)_n}{(c)_n} \frac{z^n}{n!}, \quad (72)$$

где $(a)_n$ — символ Похгаммера,

$$(a)_n = \frac{\Gamma(a+n)}{\Gamma(a)} = a(a+1) \dots (a+n-1), \quad (73)$$

Γ — гамма-функция. Отметим, что $n! = (1)_n$,

$$C_{n+k}^k = \frac{(n+k)!}{n!k!} = \frac{(k+1)_n}{(1)_n}.$$

Для вычисления гипергеометрической функции Гаусса в настоящей работе использовались рекуррентное соотношение [64, 65]

$$\begin{aligned} &{}_2F_1(a-1, b; c; z) + \\ &+ (2a-c-az+bz) {}_2F_1(a, b; c; z) + \\ &+ a(z-1) {}_2F_1(a+1, b; c; z) = 0 \end{aligned} \quad (74)$$

и следующие формулы [64, 65]:

$$\begin{aligned} &{}_2F_1(a, b; c; z) = {}_2F_1(b, a; c; z), \\ &{}_2F_1(0, b; c; z) = {}_2F_1(a, b; c; 0) = 1, \\ &{}_2F_1(a, b; b; z) = (1-z)^{-a}, \end{aligned} \quad (75)$$

$$\begin{aligned} &{}_2F_1(1, 1; c; z) = \frac{(c-1)z}{(1-z)^2} \times \\ &\times \left[\sum_{k=2}^{c-1} \frac{1}{c-k} \left(\frac{z-1}{z} \right)^k - \left(\frac{z-1}{z} \right)^c \ln(1-z) \right], \\ &c = 2, 3, 4, \dots, \end{aligned} \quad (76)$$

$$\begin{aligned} &{}_2F_1(1, b; c; z) = \frac{(c-1)!}{(c-b-1)!} \frac{1}{z} \times \\ &\times \left\{ \sum_{k=1}^{c-b-1} \frac{(c-b-k-1)!}{(c-k-1)!} \left(\frac{z-1}{z} \right)^{k-1} - \right. \\ &- \frac{z}{(b-1)!} \left(\frac{z-1}{z} \right)^{c-b-1} \left[\sum_{k=1}^{b-1} \frac{z^{-k}}{z-k} + \right. \\ &\left. \left. + z^{-b} \ln(1-z) \right] \right\}, \quad c > b, \end{aligned} \quad (77)$$

$$\begin{aligned} &{}_2F_1(1, b; c; z) = (c-1)(1-z)^{c-b-1} \times \\ &\times \sum_{k=0}^{c-b-1} \frac{(c-b)_k}{k!(c+k-1)!} z^k, \quad b \geq c. \end{aligned} \quad (78)$$

**ПРИЛОЖЕНИЕ В.
ПРОЦЕДУРА ВЫЧИСЛЕНИЯ ФУНКЦИИ T_n^a**

Для функции T_n^a (34) можно легко найти рекуррентные соотношения:

$$\begin{aligned} T_n^a(y^2) &= \frac{y^{-n+1}}{n-1} \frac{\partial y^n T_{n-1}^a(y^2)}{\partial y} = \\ &= \frac{n}{n-1} T_{n-1}^a(y^2) + \frac{y}{n-1} y \frac{\partial}{\partial y} T_{n-1}^a(y^2), \end{aligned} \quad (79)$$

$$T_n^a = \frac{2}{n-1} T_{n-1}^{a-1} + \frac{n-2a}{n-1} T_{n-1}^a. \quad (80)$$

Далее введем функцию

$$R_m = \left(\frac{1}{1-4y^2} \right)^{m+1/2} \quad (81)$$

и оператор Ω_n , который переводит T_n^a в T_{n+1}^a (см. выражение (79)):

$$\begin{aligned} T_{n+1}^a(y^2) &= \Omega_n \left[\frac{1}{n} T_n^a(y^2) \right] = \\ &= \frac{n+1}{n} T_n^a(y^2) + \frac{y}{n} \frac{\partial}{\partial y} T_n^a(y^2). \end{aligned} \quad (82)$$

Действие этого оператора на R_m определяется формулой

$$\Omega_n(R_m) = \left(1 - \frac{2m}{n} \right) R_m + \frac{2m+1}{n} R_{m+1}. \quad (83)$$

Процедура вычисления необходимых для расчета Q_n (35) функций T_{n+1}^2 , T_{n+1}^3 ($n = 1, 2, \dots, n_B + 1$) следующая.

1. Вычисляем функции $R_m = (1-4y^2)^{-m-1/2}$ для $m = 1, 2, \dots, n_B$ при $y^2 = -x^2/4$.

2. Вычисляем

$$T_2^1(y^2) = \frac{2}{(1-4y^2)^{3/2}} = 2R_1.$$

3. Вычисляем T_n^1 для $n = 3, 4, \dots, n_B + 2$, используя оператор (83).

4. Вычисляем

$$\begin{aligned} T_2^2(y^2) &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2k+2)!}{k!(k+2)!} y^{2k} = \\ &= \frac{4}{(1-4y^2)^{1/2} [1 + (1-4y^2)^{1/2}]^2}. \end{aligned}$$

5. Используя рекуррентное соотношение (79), вычисляем T_n^2 для $n = 3, 4, \dots, n_B + 2$.
6. Вычисляем

$$T_2^3(y^2) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2k+2)!}{k!(k+3)!} y^{2k} = \frac{8}{3} \frac{1}{[1 + (1 - 4y^2)^{1/2}]^3}.$$

7. Используя рекуррентное соотношение (79), вычисляем T_n^3 для $n = 3, 4, \dots, n_B + 2$.

В итоге все необходимые для определения коэффициентов b_n (22) и силы F_σ (56) функции T_n^a оказываются вычисленными.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цытович, УФН **167**, 57 (1997).
2. В. Е. Фортов, А. Г. Храпак, С. А. Храпак, В. И. Молотков, О. Ф. Петров, УФН **174**, 495 (2004).
3. В. И. Молотков, О. Ф. Петров, М. Ю. Пустыльник, В. М. Торчинский, В. Е. Фортов, А. Г. Храпак, ТВТ **42**, 821 (2004).
4. S. V. Vladimirov, K. Ostrikov, and A. A. Samarian, *Physics and Applications of Complex Plasmas*, London, Imperial College Press (2005).
5. V. E. Fortov, A. V. Ivlev, S. A. Khrapak, A. G. Khrapak, and G. E. Morfill, Phys. Rep. **421**, 1 (2005).
6. G. E. Morfill and A. V. Ivlev, Rev. Mod. Phys. **81**, 1353 (2009).
7. M. Bonitz, C. Henning, and D. Block, Rep. Prog. Phys. **73**, 066501 (2010).
8. *Комплексная и пылевая плазма: из лаборатории в космос*, под ред. В. Фортова, Г. Морфилла, Физматлит, Москва (2012).
9. A. Ivlev, H. Lowen, G. Morfill, and C. P. Royall, *Complex Plasmas and Colloidal Dispersions: Particle-Resolved Studies of Classical Liquids and Solids, Series in Soft Condensed Matter*, Vol. 5, World Scientific, Singapore (2012).
10. I. Mann, N. Meyer-Vernet, and A. Czechowski, Phys. Rep. **536**, 1 (2014).
11. P. K. Shukla and A. A. Mamun, *Introduction to Dusty Plasma Physics*, CRC Press, Bristol and Philadelphia (2015).
12. А. В. Ивлев, С. А. Храпак, В. И. Молотков, А. Г. Храпак, *Введение в физику пылевой и комплексной плазмы. Учебное пособие*, Издательский дом «Интеллект», Долгопрудный (2017).
13. А. М. Липаев, В. И. Молотков, Д. И. Жуховицкий, В. Н. Наумкин, А. Д. Усачев, А. В. Зобнин, О. Ф. Петров, В. Е. Фортов, ТВТ **58**, 485 (2020) [A. M. Lipaev, V. I. Molotkov, D. I. Zhukhovitskii, V. N. Naumkin, A. D. Usachev, A. V. Zobnin, O. F. Petrov, and V. E. Fortov, High Temperature **58**, 449 (2020)].
14. F. Greiner, A. Melzer, B. Tadsen, S. Groth, C. Kille, F. Kirchschrager, F. Wieben, I. Pilch, H. Kruger, D. Block, A. Piel, and S. Wolf, Diagnostics and characterization of nanodust and nanodusty plasmas, Eur. Phys. J. D **72**, 81 (2018); DOI: 10.1140/epjd/e2017-80400-7.
15. H. Yockell-Lelièvre, E. F. Borra, A. M. Ritcey, and L. V. da Silva, Appl. Opt. **42**, 1882 (2003).
16. S. Crossley, J. Faria, M. Shen, and D. E. Resasco, Science **327**, 68 (2010).
17. V. A. Turek, M. P. Cecchini, J. Paget, A. R. Kucernak, A. A. Kornyshev, and J. B. Edel, ACS Nano **6**, 7789 (2012).
18. J. Song, J. Zhou, and H. Duan, J. Amer. Chem. Soc. **134**, 13458 (2012).
19. K. Saha, S. S. Agasti, C. Kim, X. Li, and V. M. Rotello, Chem. Rev. **112**, 2739 (2012).
20. P.-P. Fang, S. Chen, H. Deng, M. D. Scanlon, F. Gumy, H. J. Lee, D. Momotenko, V. Amstutz, F. Cortés-Salazar, C. M. Pereira, Z. Yang, and H. H. Girault, ACS Nano **7**, 9241 (2013).
21. J. B. Edel, A. A. Kornyshev, and M. Urbakh, ACS Nano **7**, 9526 (2013).
22. M. P. Cecchini, V. A. Turek, J. Paget, A. A. Kornyshev, and J. B. Edel, Nat. Mater. **12**, 165 (2013).
23. J. Lin, S. Wang, P. Huang, Z. Wang, S. Chen, G. Niu, W. Li, J. He, D. Cui, G. Lu, X. Chen, and Z. Nie, ACS Nano **7**, 5320 (2013).

24. J. Song, Z. Fang, C. Wang, J. Zhou, B. Duan, L. Pu, and H. Duan, *Nanoscale* **5**, 5816 (2013).
25. J. He, P. Zhang, T. Babu, Y. Liu, J. Gong, and Z. Nie, *Chem. Commun.* **49**, 576 (2013).
26. J. Paget, V. Walpole, M. B. Jorquera, J. B. Edel, M. Urbakh, A. A. Kornyshev, and A. Demetriadou, *J. Phys. Chem. C* **118**, 23264 (2014).
27. E. Smirnov, M. D. Scanlon, D. Momotenko, H. Vrubel, M. A. Méndez, P.-F. Brevet, and H. H. Girault, *ACS Nano* **8**, 9471 (2014).
28. A. Samanta, S. Takkar, R. Kulshreshtha, B. Nandan, and R. K. Srivastava, *Biomed. Phys. Eng. Express* **3**, 035011 (2017).
29. M. D. Scanlon, E. Smirnov, T. J. Stockmann, and P. Peljo, *Chem. Rev.* **118**, 3722 (2018).
30. F. Ciesa and A. Plech, *J. Colloid Interface Sci.* **346**, 1 (2010).
31. E. Smirnov, P. Peljo, M. D. Scanlon, F. Gumy, and H. H. Girault, *Nanoscale* **8**, 7723 (2016).
32. P. A. Kralchevsky, K. D. Danov, and P. V. Petkov, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **374**, 20150130 (2016); <http://doi.org/10.1098/rsta.2015.0130>.
33. L. Isa, I. Buttinoni, M. A. Fernandez-Rodriguez, and S. A. Vasudevan, *Europhys. Lett.* **119**, 26001 (2017).
34. R. Bebon and A. Majee, *J. Chem. Phys.* **153**, 044903 (2020); DOI: 10.1063/5.0013298.
35. B. J. Cox, N. Thamwattana, and J. M. Hill, *J. Electrostat.* **65**, 680 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2007.05.004>.
36. Y. Nakajima and T. Sato, *J. Electrostat.* **45**, 213 (1999).
37. E. Bichoutskaia, A. L. Boatwright, A. Khachatourian, and A. J. Stace, *J. Chem. Phys.* **133**, 024105 (2010); DOI: 10.1063/1.3457157.
38. А. В. Филиппов, *ЖЭТФ* **161**, 691 (2022); DOI: 10.31857/S0044451022050078 [A. V. Filippov, *JETP* **134**, 590 (2022); DOI: 10.1134/S1063776122030141].
39. В. Р. Муниров, А. В. Филиппов, *ЖЭТФ* **144**, 931 (2013).
40. A. Khachatourian, H.-K. Chan, A. J. Stace, and E. Bichoutskaia, *J. Chem. Phys.* **140**, 074107 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4862897>.
41. J. D. Love, *Q. J. Mech. Appl. Math.* **28**, 449 (1975).
42. A. T. Pérez and R. Fernández-Mateo, *J. Electrostat.* **112**, 103601 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2021.103601>.
43. А. В. Филиппов, *Письма в ЖЭТФ* **115**, 197 (2022); DOI: 10.31857/S1234567822030107 [A. V. Filippov, *JETP Lett.* **115**, 174 (2022); DOI: 10.1134/S0021364022030067].
44. T. B. Jones and T. B. Jones, *Electromechanics of Particles*, Cambridge University Press, Cambridge (2005).
45. A. Castellanos, *Adv. Phys.* **54**, 263 (2005).
46. X. Meng, J. Zhu, and J. Zhang, *J. Phys. D* **42**, 065201 (2009).
47. B. Gady, D. Schleef, R. Reifenberger, D. Rimai, and L. P. DeMejo, *Phys. Rev. B* **53**, 8065 (1996).
48. B. Gady, R. Reifenberger, D. S. Rimai, and L. P. DeMejo, *Langmuir* **13**, 2533 (1997).
49. Y. Liu, C. Song, G. Lv, N. Chen, H. Zhou, and X. Jing, *Appl. Surf. Sci.* **433**, 450 (2018).
50. M. C. Stevenson, S. P. Beaudoin, and D. S. Corti, *J. Phys. Chem. C* **124**, 3014 (2020); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09669>.
51. M. C. Stevenson, S. P. Beaudoin, and D. S. Corti, *J. Phys. Chem. C* **125**, 20003 (2021).
52. H. Zhou, M. Götzinger, and W. Peukert, *Powder Technol.* **135–136**, 82 (2003).
53. Y. Gao, E. Tian, and J. Mo, *ACS ES and T Eng.* **1**, 1449 (2021).
54. C. Bechinger, R. Di Leonardo, H. Löwen, C. Reichhardt, G. Volpe, and G. Volpe, *Rev. Mod. Phys.* **88**, 045006 (2016); DOI: 10.1103/RevModPhys.88.045006.
55. J. Elgeti, R. G. Winkler, and G. Gompper, *Rep. Prog. Phys.* **78**, 056601 (2015); DOI: 10.1088/0034-4885/78/5/056601.
56. S. Ramaswamy, *J. Stat. Mech.: Theory Exp.* **2017**, 054002 (2017); DOI: 10.1088/1742-5468/aa6bc5.
57. A. Walther and A. H. E. Müller, *Chem. Rev.* **113**, 5194 (2013).

58. E. A. Lisin, O. S. Vaulina, I. I. Lisina, and O. F. Petrov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 16248 (2021).
59. I. Adamovich, S. Agarwal, E. Ahedo, L. L. Alves, S. Baalrud, N. Babaeva, A. Bogaerts, A. Bourdon, P. J. Bruggeman, C. Canal, E. H. Choi, S. Coulombe, Z. Donkó, D. B. Graves, S. Hamaguchi, D. Hegemann, M. Hori, H.-H. Kim, G. M. W. Kroesen, M. J. Kushner, A. Laricchiuta, X. Li, T. E. Magin, S. Mededovic Thagard, V. Miller, A. B. Murphy, G. S. Oehrlein, N. Puac, R. M. Sankaran, S. Samukawa, M. Shiratani, M. Šimek, N. Tarasenko, K. Terashima, E. Thomas Jr., J. Trieschmann, S. Tsikata, M. M. Turner, I. J. van der Walt, M. C. M. van de Sanden, and T. von Woedtke, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **55**, 373001 (2022); DOI: 10.1088/1361-6463/ac5e1c.
60. В. В. Батыгин, И. Н. Топтыгин, *Сборник задач по электродинамике*, Наука, Москва (1970).
61. В. Смайт, *Электростатика и электродинамика*, Изд-во иностр. лит., Москва (1954).
62. Е. В. Гобсон, *Теория сферических и эллипсоидальных функций*, Изд-во иностр. лит., Москва (1952) [E. W. Hobson, *The Theory of Spherical and Ellipsoidal Harmonics*, Univ. Press, Cambridge (1931)].
63. Т. М. MacRobert, *Spherical Harmonics*, Metiuen and Co. Ltd., London (1947).
64. Ю. Люк, *Специальные математические функции и их аппроксимации*, Мир, Москва (1980) [Y. L. Luke, *Mathematical Functions and their Approximations*, Academic Press Inc., New York, San Francisco, London (1975)].
65. А. П. Прудников, Ю. А. Брычков, О. И. Маричев, *Интегралы и ряды, т. 3, Специальные функции. Дополнительные главы*, Физматлит, Москва (2003).
66. А. П. Прудников, Ю. А. Брычков, О. И. Маричев, *Интегралы и ряды, т. 1., Элементарные функции*, Физматлит, Москва (2002), 632 с.

ГЕНЕРАЦИЯ ВЫСШИХ ГАРМОНИК С УЧЕТОМ МНОГОЧАСТИЧНОГО КУЛОНОВСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ГРАФЕНОВОЙ КВАНТОВОЙ ТОЧКЕ

Х. В. Седракян^а, А. Г. Казарян^{а}, Б. Р. Авчян^а, Г. А. Мусаелян^б, Т. М. Маркосян^с*

^а Центр физики сильных полей, Ереванский государственный университет
0025, Ереван, Армения

^б Национальный центр онкологии им. В. А. Фанарджяна
0052, Ереван, Армения

^с Институт синхротронных исследований «КЕНДЛ»
0022, Ереван, Армения

Поступила в редакцию 7 марта 2023 г.,
после переработки 7 марта 2023 г.
Принята к публикации 11 марта 2023 г.

Процессы многофотонного возбуждения и генерации высших гармоник рассматриваются с использованием микроскопической квантовой теории нелинейного взаимодействия сильного когерентного электромагнитного излучения с прямоугольной графеновой квантовой точкой с зигзагообразным краем с числом атомов больше 80. Использовано динамическое приближение Хартри–Фока для изучения нелинейного взаимодействия лазерного излучения с графеновой квантовой точкой в режиме неадиабатического многофотонного возбуждения. Многочастичное кулоновское взаимодействие описано в расширенном приближении Хаббарда. Определены боковой размер, форма прямоугольной графеновой квантовой точки и ориентация электромагнитного волнового поля в плоскости графеновой квантовой точки с зигзагообразным краем в процессе генерации высших гармоник, что позволяет увеличить энергию фотона отсечки и квантовый выход более высоких гармоник.

DOI: 10.31857/S0044451023070052
EDN:GDWVZE

1. ВВЕДЕНИЕ

Квантовые электродинамические явления, вызываемые сильным когерентным электромагнитным излучением, такие как многофотонная генерация высших гармоник (ГВГ) и родственные процессы, по нелинейным каналам в двумерных атомных системах-наноструктурах представляют большой интерес в физике низких энергий и нанооптоэлектронике благодаря своим уникальным физическим свойствам таких двумерных наносистем атомной толщины [1–9]. Систематически изучалась ГВГ в трехмерных кристаллах [10–15] и низкоразмерных наноструктурах, таких как графен и его производные [16–38], монослойные дихалькогениды переходных металлов [39–41], гексагональный нитрид бора [42], топологический изолятор [43, 44], монослой-

ный черный фосфор [45], изогнутые двумерные гексагональные наноструктуры [46], твердые тела [47, 48], а также в других двумерных системах [49–51]. Двумерные наносистемы позволяют разрабатывать важные технологические приложения [52]. Одним из таких примеров является квантовый каскадный лазер [53], в котором используются физические явления в двумерных системах, например, квантовый эффект Холла [8]. В качестве нелинейной среды особый интерес представляют графеновые квантовые точки (ГКТ) [52–56], например, графеновые наноленты [1, 57–68]. Это могут быть замкнутые и выпуклые структуры, такие как фуллерены различной базовой симметрии, а также плоские структуры различных латеральных размеров, форм, ребер и уровней легирования [57–59]. Как известно, симметрия графеновой подрешетки в ГКТ может контролироваться латеральным размером, формой и типом ребра ГКТ [56–70]. Поведение ГКТ количественно различается для наноструктур с зигзагообразными и

* E-mail: amarkos@ysu.am

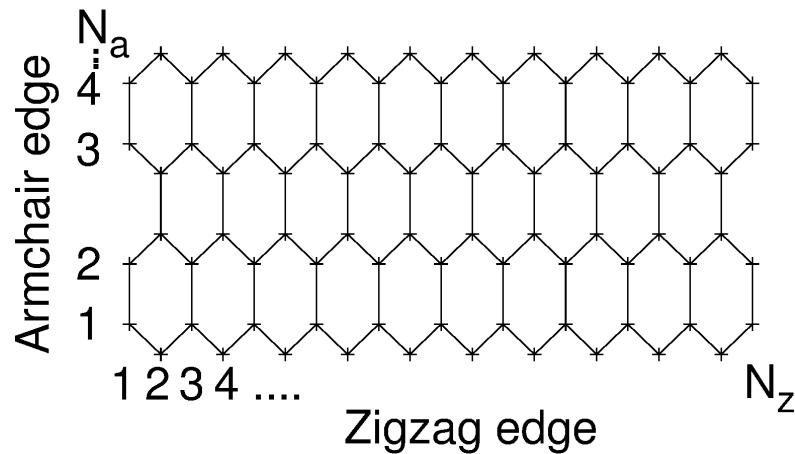


Рис. 1. Геометрическая структура прямоугольной ГКТ с зигзагообразным краем вдоль оси x с $N = 84$ атомами при $N_a = 4$, $N_z = 21$. Расстояние между ближайшими соседними атомами равно $b \simeq 1.42 \text{ \AA}$

креслообразными краями [71, 72]. Таким образом, ГКТ обладают более богатыми электронными свойствами, чем неограниченный в пространстве графен [73–75]. Более того, они представляют особый интерес, поскольку их нелинейно-оптическими свойствами можно управлять [1]. Неограниченный в пространстве двумерный графен, вытянутый в узкую ленту, приводит к заключению носителей в квазиодномерные графеновые наноленты (с различной топологией в зависимости от формы ленты) [25].

Важным преимуществом ГКТ перед графеновыми нанолентами [67, 76–78] является полное ограничение квазичастиц в пространстве. Для ограниченной квантовой системы из-за отсутствия трансляционной симметрии спектр состоит из дискретных энергетических уровней, а не зон. Одним из преимуществ ограниченных квантовых систем является возможность изменять их энергетические спектры и волновые функции, регулируя их размер [79, 80] или внешние параметры, такие как напряжение на затворе или магнитное поле [81–83]. На спектры ГВГ в ГКТ могут влиять условия ограничения — латеральный размер и параметры связи в ограниченных ГКТ [56, 65]. Ожидается, что эффективность ГВГ может вырасти с увеличением размерности ограничения, поскольку последнее ограничит распространение электронного волнового пакета [84].

В настоящей работе рассматривается многофотонная ГВГ в прямоугольной ГКТ — плоская квазиодномерная ГКТ прямоугольной формы [85–89] разного латерального размера с зигзагообразным ребром на вытянутой стороне, индуцированная интенсивным когерентным излучением в нелинейном режиме. Многочастичное кулоновское взаимодействие учитывается в обобщенном приближении Хаббарда [58, 59, 90]. Отметим, что рассматриваемые ГКТ,

в которых возможна оптимизация оптоэлектронных свойств, в настоящее время доступны на практике [57, 66]. Численно решается замкнутая система дифференциальных уравнений для одночастичной матрицы плотности при многофотонном взаимодействии прямоугольной ГКТ с сильным лазерным полем.

Работа построена следующим образом. В разд. 2 представлены базовая модель и результаты численного исследования многофотонного возбуждения и генерации гармоник в прямоугольной ГКТ разного поперечного размера с зигзагообразным ребром на вытянутой стороне. В разд. 3 приведены выводы. В Приложении представлена система уравнений для одночастичной матрицы плотности с учетом многочастичного кулоновского взаимодействия.

2. БАЗОВАЯ МОДЕЛЬ И ЧИСЛЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследуем прямоугольную ГКТ с зигзагообразным ребром на вытянутой стороне в процессе ГВГ плоской квазимонохроматической электромагнитной волны линейной поляризации, распространяющейся перпендикулярно плоскости xy прямоугольной ГКТ, с однородной квазипериодической напряженностью электрического поля

$$\mathbf{E}(t) = \hat{\mathbf{e}} E_0 f(t) \cos \omega t, \quad (1)$$

где $\hat{\mathbf{e}}$ — единичный вектор поляризации в плоскости xy , E_0 и ω — соответственно амплитуда и частота волны, $f(t) = \sin^2(\pi t/\mathcal{T})$ — медленно меняющаяся огибающая, $\mathcal{T} = 40\pi/\omega$ — длительность импульса. На рис. 1 показана геометрическая структура нулевой прямоугольной ГКТ в плоскости xy . Ось x находится в плоскости рисунка и направлена гори-

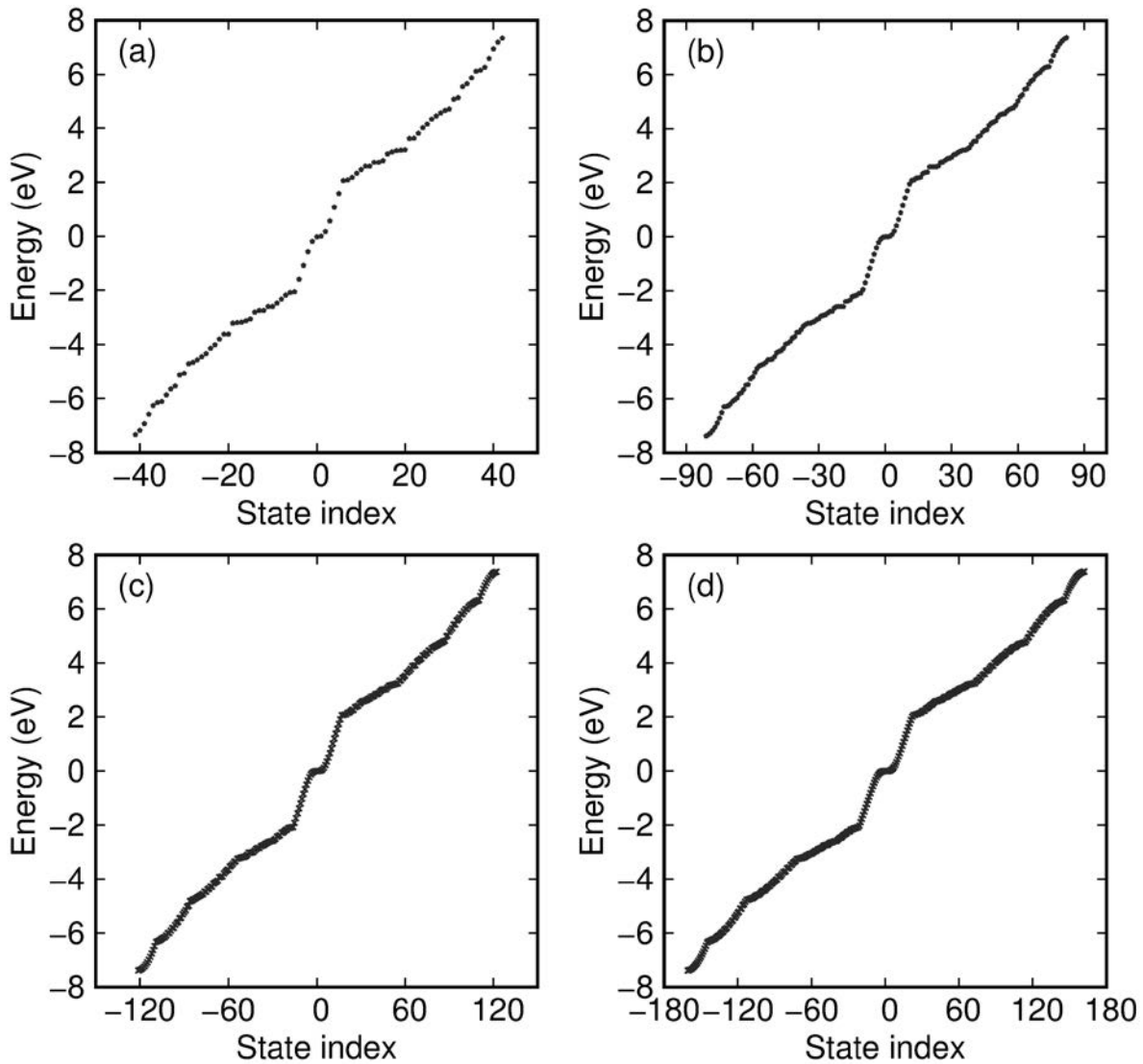


Рис. 2. Собственные энергии в прямоугольной ГКТ для зигзагообразной кромки вдоль оси x для различного числа атомов N : $a - 84 (N_z = 21)$; $b - 164 (N_z = 41)$; $c - 244 (N_z = 61)$; $d - 324 (N_z = 81)$. Для всех случаев $N_a = 4$

зонтально вправо. Вдоль оси x (ребро «кресла») и оси y (ребро «зигзага») расположены соответственно N_a и N_z атомов углерода. Все атомы углерода упакованы в гексагональную решетку. Общее число атомов углерода равно $N = N_a N_z$. Отметим, что для нанолент с ограниченной шириной ребра кресла электронная структура и энергетический спектр квазичастиц при $N_a \ll N_z$, когда прямоугольная ГКТ переходит в наноленту, критически зависят от ширины прямоугольной ГКТ по оси y [68], что определяет, является ли прямоугольная ГКТ проводником или изолятором. По аналогии со случаем, рассмотренным в работе [68], наша прямоугольная ГКТ является изолятором (см. рис. 1).

Таким образом, мы используем микроскопическую нелинейную квантовую теорию процесса ГВГ в сильной электромагнитной волне в прямоугольной

ГКТ по модели сильной связи [57, 91] для гамильтониана $\hat{H}$, учитывая кулоновское взаимодействие в обобщенном приближении Хаббарда. Полный гамильтониан по эмпирической модели сильной связи [91] приведен в Приложении. С помощью численной диагонализации найдем собственные состояния $\psi_\mu(i)$ и собственные энергии ε_μ ($\mu = 0, 1, \dots, N - 1$). Результаты численной диагонализации показаны на рис. 2 для различных латеральных размеров прямоугольной ГКТ. Видно, что без туннелирования энергетические уровни вырождены, а плотность состояний увеличивается с ростом числа атомов решетки. Как будет видно далее, это напрямую влияет на выход ГВГ.

Гамильтониан сильной связи описывает системы конечного размера, ограничивая матричные элементы t_{ij} туннелирования между атомами внутри кван-

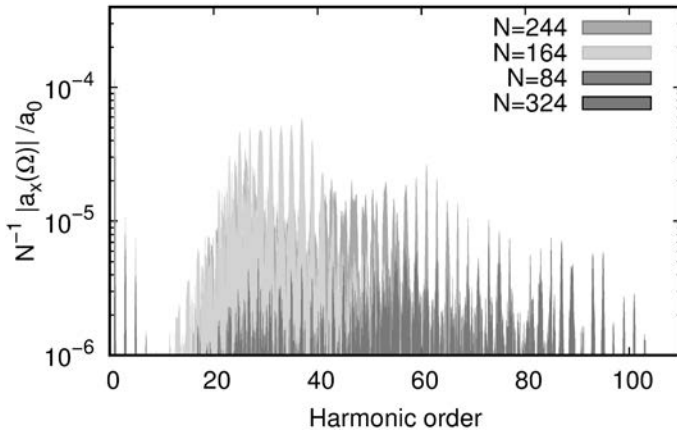


Рис. 3. (В цвете онлайн) Спектры излучения ГВГ в режиме сильного поля через преобразование Фурье дипольного ускорения $N^{-1}|a_x(\Omega)|/a_0$ (в условных единицах) в зависимости от номера гармоники для прямоугольной ГКТ с зигзагообразным краем на вытянутой стороне для различного числа N атомов. Вероятность релаксации $\hbar\gamma = 50$ мэВ. Частота линейно поляризованной волны $\omega = 0.1$ эВ/ $\hbar$, напряженность волнового поля $E_0 = 0.1$ В/Å при фиксированном угле $\theta = 0$. Спектры показаны для умеренных типичных энергий ЭЭВ $U = 3$ эВ, $V = 0.9$ эВ

товой точки. Ненулевые матричные элементы гамильтониана сильной связи, заданные первым членом в уравнении (6) (см. Приложение), соответствуют матричному элементу туннелирования t_{ij} между энергетическими состояниями в соседних узлах. Второй член в (6) представляет собой гамильтониан $\hat{H}_{ee}$ кулоновского электрон-электронного взаимодействия (ЭЭВ) в приближении Хаббарда, в котором игнорируются все элементы матрицы кулоновского рассеяния за исключением членов локального взаимодействия (порядка U) между электронами со спинами вверх и вниз, занимающими одну и ту же позицию i (спин $\bar{\sigma}$ противоположен по поляризации спину σ). Операторы рождения $c_{i\sigma}^\dagger$ и уничтожения $c_{i\sigma}$ удовлетворяют правилам антикоммутации

$$\{c_{i\sigma}c_{j\sigma}\} = \{c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}^\dagger\} = 0, \quad \{c_{i\sigma}, c_{j\sigma}^\dagger\} = \delta_{ij}\delta_{\sigma\sigma'},$$

которые гарантируют антисимметрию многочастичных состояний. Квантовая динамика прямоугольной ГКТ в сильной электромагнитной волне с периодическим возбуждением определяется замкнутой системой дифференциальных уравнений (8) для матрицы плотности (см. Приложение), которую необходимо решать при определенных начальных условиях. Мы строим матрицу плотности $\rho_{0ij}^{(\sigma)}$ через заполнение электронных состояний в валентной зоне в соответствии с распределением Ферми–Дирака при

нулевой температуре:

$$\rho_{0ij}^{(\sigma)} = \sum_{\mu=N/2}^{N-1} \psi_\mu^*(j) \psi_\mu(i), \quad (2)$$

где $\psi_\mu(i)$ — функция собственных энергетических состояний гамильтониана $\hat{H}_0$ (6). Для матрицы плотности мы решаем зависящие от времени уравнения движения (8) (см. Приложение), численно интегрируя их с помощью стандартного алгоритма Рунге–Кутты четвертого порядка.

Спектр излучения гармоник определяется преобразованием Фурье $\mathbf{a}(\Omega)$ дипольного ускорения

$$\frac{\mathbf{a}(t)}{a_0} = \frac{d^2\mathbf{d}/dt^2}{a_0}. \quad (3)$$

Дипольный момент определяется выражением

$$\mathbf{d}(t) = \left\langle \sum_{i\sigma} \mathbf{r}_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \right\rangle \quad (4)$$

и нормирован на число N атомов решетки. Здесь $a_0 = \bar{\omega}^2 d_0$, где $\bar{\omega} = 1$ эВ/ $\hbar$ и $d_0 = 1$ Å. Мощность, излучаемая на данной частоте, пропорциональна $|\mathbf{a}(\Omega)|^2$. Введем угол θ между вектором поляризации $\hat{\mathbf{e}} = \{\cos\theta, \sin\theta\}$ и осью x , направленной по вытянутому краю (см. рис. 1). Вероятность релаксации принята $\hbar\gamma = 50$ мэВ. Энергия локального кулоновского отталкивания равна $U \simeq 3$ эВ (см. Приложение). Энергия кулоновского отталкивания между узлами принята $V \simeq 0.9$ эВ. Энергия переноса между ближайшими соседними атомами $t_{ij} = 2.7$ эВ. Для выяснения основных аспектов многофотонной ГВГ в прямоугольной ГКТ будем считать, что частота возбуждения $\omega = 0.1$ эВ/ $\hbar$, что значительно меньше характерных масштабов t_{ij} , U , V . Рассмотрим происхождение ГВГ в квантовой точке. Есть два вклада в ток: электронно-дырочные переходы в незанятых/занятых состояниях и рождение пар электрон-дырка (переходы из занятых состояний в незанятые) и последующая рекомбинация. Первые переходы дают вклад только в низшие гармоники и аналогичны внутризонному току в полупроводнике, тогда как последний вносит основной вклад в высокочастотную часть, соответствующую межзонному току, представляющему собой рекомбинацию/рождение электронно-дырочных пар. Эта картина аналогична ГВГ в твердотельных системах.

На рис. 3 представлен определяемый величиной $|a_x(\Omega)|$ спектр ГВГ в прямоугольной ГКТ различных латеральных размеров с зигзагообразным ребром на вытянутой стороне. Линейно поляризованное

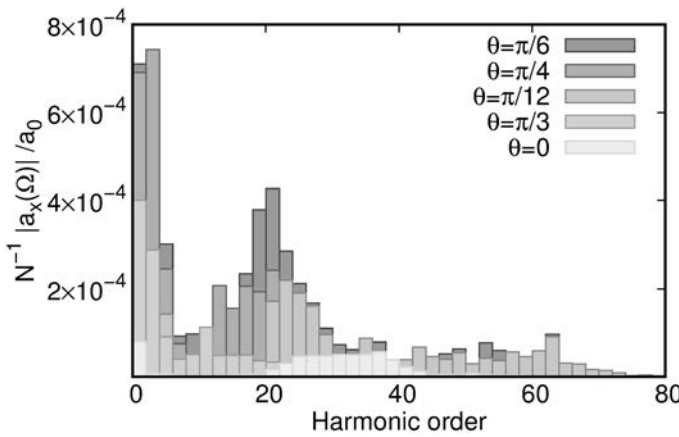


Рис. 4. (В цвете онлайн) То же, что и на рис. 3, но для разных углов θ , составленных электрическим полем и осью x в плоскости прямоугольной ГКТ с $N = 164$ атомами

электромагнитное поле берется при угле поляризации $\theta = 0$, $E_0 = 0.1 \text{ В/\AA}$, $\omega = 0.1 \text{ эВ}/\hbar$. Энергии ЭЭВ составляют $U \simeq 3 \text{ эВ}$, $V \simeq 0.9 \text{ эВ}$. Появление нечетных гармоник в спектре ГВГ связано с сохранением инверсионной симметрии в прямоугольной ГКТ, как и в неограниченном в пространстве графене [1, 55]. На рис. 3 мы видим непертурбативное поведение спектров ГВГ со структурой многократных плато. Это является следствием интерференции двух разных вкладов, внутризонного и межзонного. Как видно на рис. 3, доминирующее плато смещается в сторону более высоких частот с увеличением числа атомов, а затем этот процесс подавляется. Это согласуется с энергетическими спектрами на рис. 2, в которых с увеличением числа атомов решетки появляются новые более высокие энергетические состояния с возрастающей плотностью состояний. Но выход ГВГ для фиксированной интенсивности волны подавляется при дальнейшем увеличении числа атомов прямоугольной ГКТ. В частности, как показано на рис. 3, при $N = 164$, $N = 244$ и $N = 324$ наблюдается эффективная генерация гармоник с 10-й по 60-ю, с 20-й по 90-ю и с 20-й по 100-ю соответственно.

Прямоугольная ГКТ также имеет сильный анизотропный нелинейный отклик, зависящий от ориентации электромагнитного волнового поля относительно вытянутой стороны [56]. Для прямоугольной ГКТ при $\theta = 0$ и $\theta = \pi/2$ направление поляризации гармоники совпадает с направлением поляризации падающей волны. При других углах $0 < \theta < \pi/2$ появляются гармоники с векторами поляризации, перпендикулярными полю волны накачки. Для выявления зависимости спектров ГВГ от ориентации

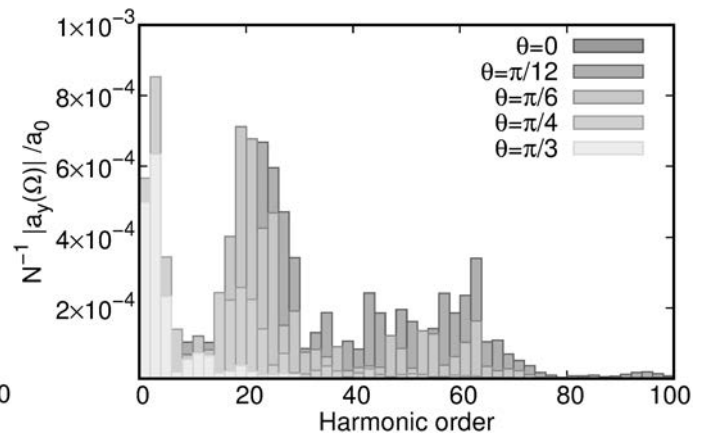


Рис. 5. (В цвете онлайн) То же, что и на рис. 4, но для компоненты a_y

электромагнитного поля на рис. 4 и 5 показаны спектры ГВГ при различных значениях угла θ волнового поля накачки относительно оси x в прямоугольной ГКТ с зигзагообразным краем при $N = 164$ для компонент $|a_x|$ и $|a_y|$ соответственно. В случае неограниченного в пространстве графена, в отличие от изотропного спектра ГВГ на низкочастотной волне накачки, спектр анизотропен на высокочастотной волне, когда из-за симметрии углеродной гексагональной ячейки оптический отклик относительно поляризации ведомого поля является периодическим с периодом $\pi/3$ [92]. Для прямоугольной ГКТ мы имеем сильную анизотропию. В частности, для процесса ГВГ в случае первых восьми гармоник для y -компоненты предпочтительны углы $\pi/12 \lesssim \theta \lesssim \pi/6$, а для x -компоненты имеем максимум для угла $\pi/6$. Более того, разные углы поляризации приводят к разным максимумам в спектрах гармоник и энергиям отсечки. Обратите внимание, что в процессе генерации в прямоугольной ГКТ появляются только нечетные гармоники, независимо от ее ориентации относительно поля накачки, что связано с инверсионной симметрией подрешетки прямоугольной ГКТ.

Далее рассмотрим спектры ГВГ в зависимости от интенсивности волны накачки. На рис. 6 представлены спектры ГВГ в зависимости от напряженности поля и порядок гармоник для фиксированной частоты и энергий ЭЭВ $U = 3 \text{ эВ}$, $V \simeq 0.9 \text{ эВ}$ в прямоугольной ГКТ с зигзагообразным краем вытянутого ребра с числом атомов $N = 84$ и $N = 164$. На рис. 6 видны множественные плато. Отметим, что важно повысить эффективность излучения ГВГ и порог отсечки гармоник. Как показано на рис. 6, в пределах каждого плато гармоника отсечки по-

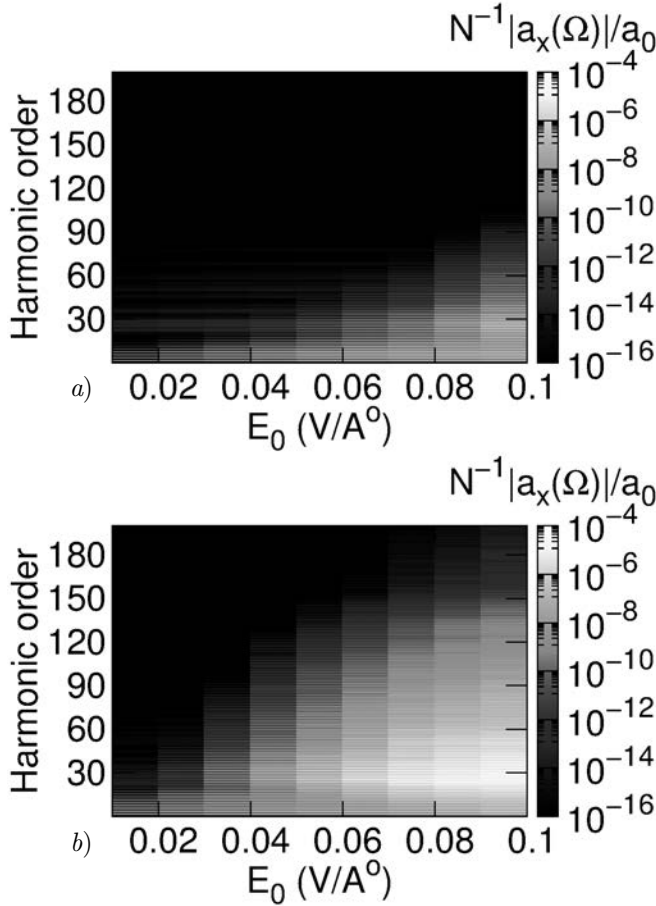


Рис. 6. (В цвете онлайн) Цветные полосы представляют уровень излучения ГВГ в режиме сильного поля в логарифмическом масштабе через преобразование Фурье дипольного ускорения $N^{-1}|a_x(\Omega)|/a_0$ (в условных единицах) в зависимости от номера гармоники и напряженности волнового поля E_0 при фиксированном угле $\theta = 0$ для $N = 84$ (a) и $N = 164$ (b) при зигзагообразном крае на удлиненной стороне прямоугольной ГКТ. Частота волны $\omega = 0.1$ эВ/ $\hbar$, энергии ЭЭВ $U = 3$ эВ, $V = 0.9$ эВ. Вероятность релаксации $\hbar\gamma = 50$ мэВ

чти линейно возрастает с увеличением напряженности волнового поля, достигая гармоник $n_{cut} \simeq 150$ (рис. 6b) и $n_{cut} \simeq 110$ (рис. 6a). Отметим, что линейная зависимость гармоник отсечки от напряженности поля волны аналогична ГВГ на дискретных уровнях [93–95] или в кристаллах с линейной дисперсией энергии [44, 96].

Многочастичное кулоновское ЭЭВ оказывает сильное влияние на ГВГ в графене [30, 58, 59] и в молекулах фуллеренов [55]. Аналогичную картину мы ожидаем при взаимодействии сильной волны накачки с прямоугольной ГКТ. На рис. 7 показаны спектры ГВГ в режиме сильного поля в зависимости от номера гармоники для разных энергий ЭЭВ при $N = 164$. Как видно на этом рисунке, разные

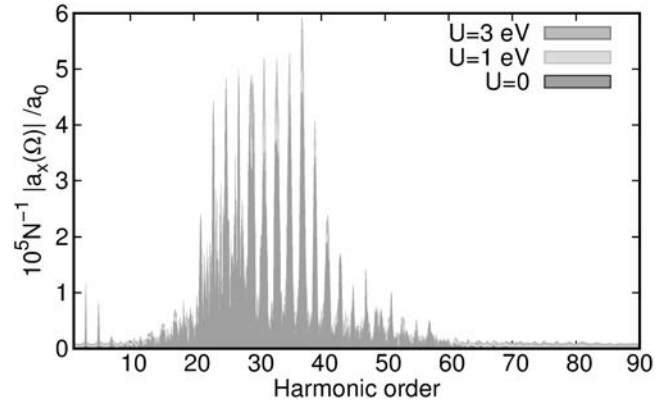


Рис. 7. (В цвете онлайн) Спектры ГВГ в режиме сильного поля для различных энергий ЭЭВ через преобразование Фурье дипольного ускорения $N^{-1}|a_x(\Omega)|/a_0$ (в условных единицах) в прямоугольной ГКТ с $N = 164$ атомами для разных энергий ЭЭВ U ($V \simeq 0.3U$), кроме первой гармоники. Частота линейно поляризованной волны $\omega = 0.1$ эВ/ $\hbar$, напряженность волнового поля $E_0 = 0.1$ В/Å при фиксированном угле $\theta = 0$. Вероятность релаксации $\hbar\gamma = 50$ мэВ

энергии ЭЭВ приводят к разным максимумам спектров гармоник и разным энергиям отсечки. Как также видно на рис. 7, имеет место сильное кулоновское усиление выхода ГВГ, как и в случае графена, вызванное экситонными эффектами в наносистемах на основе графена.

3. ВЫВОДЫ

В настоящей работе рассмотрены процессы многофотонного возбуждения и генерации высших гармоник в ГКТ прямоугольной формы с зигзагообразным краем. Использована микроскопическая квантовая теория, описывающая взаимодействие квантовой точки с полем лазера в рамках динамического приближения Хартри–Фока. Полученные спектры ГВГ с множественной структурой плато противостоят линейной теории возмущений. При этом доминирующее плато смещается в сторону более высоких частот с увеличением числа атомов квантовой точки. Следовательно, при изменении латерального размера наноструктуры можно увеличить порядки гармоник в пределах основного плато. Кроме того, энергия фотона отсечки с увеличением поперечного размера наноструктуры также смещается в сторону синей области спектра. Мы показали, что спектры ГВГ имеют сильную анизотропию в зависимости от ориентации напряженности поля электромагнитной волны относительно зигзагообразного края прямоугольной ГКТ. Различные углы поляризации приводят к различным максимумам спектров гармоник и различным энергиям отсечки. Мы также показа-

ли сильное кулоновское усиление выхода ГВГ, как и в случае графена, что открывает дополнительную степень свободы для манипулирования спектрами ГВГ с индуцированным подложкой экранированием в двумерных наноструктурах.

ПРИЛОЖЕНИЕ ГАМИЛЬТОНИАН ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Здесь мы кратко представляем полный гамильтониан по эмпирической модели сильной связи [91] в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{int}, \quad (5)$$

где

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} V_{ij} n_i n_j + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}} - \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \quad (6)$$

есть гамильтониан прямоугольной ГКТ. Здесь $c_{i\sigma}^\dagger$ — оператор рождения электрона со спиновой поляризацией $\sigma = (\uparrow, \downarrow)$ в узле i , а суммирование по $\langle i, j \rangle$ проводится по ближайшим соседним узлам с энергией переноса t_{ij} ($\bar{\sigma}$ противоположная спиновая поляризация); $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ — оператор электронной плотности с полной электронной плотностью $n_i = n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}$ для узла i . Первый и второй члены в свободном гамильтониане (6) соответствуют ЭЭВ в расширенном приближении Хаббарда ($\hat{H}_{ee}$) с межузловыми (порядка V_{ij}) и внутриузловыми (порядка U) кулоновскими энергиями отталкивания. Межузловое кулоновское отталкивание описывается расстоянием d_{ij} между ближайшими соседними парами узлов: $V_{ij} = V d_{min}/d_{ij}$ (d_{min} — минимальное расстояние между ближайшими соседними парами). Для всех расчетов мы приняли $V = 0.3U$ [97, 98]. Третий член в (6) представляет собой часть кинетической энергии гамильтониана сильной связи с матрицей туннелирования t_{ij} соседних узлов. Интеграл переноса t_{ij} между ближайшими соседними атомами ГКТ может быть определен экспериментально. Для прямоугольной ГКТ он принимается равным $t_{ij} = 2.7$ эВ [57]. Отметим, что в гамильтониане мы пренебрегли колебаниями решетки.

Взаимодействие лазера с прямоугольной ГКТ описывается в калибровке длины через скалярный потенциал

$$\hat{H}_{int} = e \sum_{i\sigma} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E}(t) c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma},$$

где $\mathbf{r}_i$ — радиус-вектор, e — элементарный заряд. Получим эволюционные уравнения для одночастичной матрицы плотности $\rho_{ij}^{(\sigma)} = \langle c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \rangle$ из уравнения Гейзенберга $i\hbar \partial \hat{L} / \partial t = [\hat{L}, \hat{H}]$. Пусть система со

скоростью γ релаксирует к равновесию с матрицей плотности $\rho_{0ij}^{(\sigma)}$. ЭЭВ будем изучать в рамках приближения Хартри–Фока. Для описания замкнутого множества уравнений для одночастичной матрицы плотности $\rho_{ij}^{(\sigma)}$ рассмотрим гамильтониан (6) в виде

$$\begin{aligned} \hat{H}_0^{HF} \simeq & - \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i (\bar{n}_{i\uparrow} - \bar{n}_{0i\uparrow}) n_{i\downarrow} + \\ & + U \sum_{i\sigma} (\bar{n}_{i\downarrow} - \bar{n}_{0i\downarrow}) n_{i\uparrow} + \sum_{\langle i,j \rangle} V_{ij} (\bar{n}_j - \bar{n}_{0j}) n_i - \\ & - \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} V_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} (\langle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle - \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle_0), \quad (7) \end{aligned}$$

где $\bar{n}_{i\sigma} = \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \rangle = \rho_{ii}^{(\sigma)}$. Таким образом, получается следующее уравнение для матрицы плотности:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \rho_{ij}^{(\sigma)}}{\partial t} = & \sum_k \left(\tau_{kj\sigma} \rho_{ik}^{(\sigma)} - \tau_{ik\sigma} \rho_{kj}^{(\sigma)} \right) + (V_{i\sigma} - V_{j\sigma}) \rho_{ij}^{(\sigma)} + \\ & + e \mathbf{E} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \rho_{ij}^{(\sigma)} - i\hbar \gamma \left(\rho_{ij}^{(\sigma)} - \rho_{0ij}^{(\sigma)} \right), \quad (8) \end{aligned}$$

а матрицы $V_{i\sigma}$, $\tau_{ij\sigma}$ аппроксимируются матрицами плотности $\partial \rho_{ij}^{(\sigma)}$:

$$\begin{aligned} V_{i\sigma} = & \sum_{j\alpha} V_{ij} \left(\rho_{jj}^{(\alpha)} - \rho_{0jj}^{(\alpha)} \right) + U \left(\rho_{ii}^{(\bar{\sigma})} - \rho_{0ii}^{(\bar{\sigma})} \right), \quad (9) \\ \tau_{ij\sigma} = & t_{ij} + V_{ij} \left(\rho_{ji}^{(\sigma)} - \rho_{0ji}^{(\sigma)} \right). \end{aligned}$$

В этом представлении начальное значение матрицы плотности $\langle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle_0$ определяется через гамильтониан сильной связи:

$$\hat{H}_0^{TB} = - \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}.$$

Мы численно диагонализировали гамильтониан $\hat{H}_0$. В итоге, в статическом пределе гамильтониан Хартри–Фока обращается в нуль, $\hat{H}_{ee}^{HF} \simeq 0$, и ЭЭВ в пределе Хартри–Фока включено в эмпирический интеграл переноса t_{ij} между ближайшим атомами, который выбирается близким к экспериментальным данным [57]. Таким образом, ЭЭВ в приближении Хартри–Фока соответствует только квантовой динамике, индуцированной полем лазера накачки.

Благодарности. Авторы глубоко признательны Г. К. Аветисяну и Г. Ф. Мкртчяну за постоянные обсуждения и ценные рекомендации.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Республики Армения в рамках Проекта 21AG-1C014.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al., *Science* **306**, 666 (2004).
2. A. K. Geim, *Science* **324**, 1530 (2009).
3. A. H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres et al., *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
4. T. Brabec and F. Krausz, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 545 (2000).
5. P. B. Corkum and F. Krausz, *Nature Phys.* **3**, 381 (2007).
6. P. Agostini and L. F. Di Mauro, *Rep. Prog. Phys.* **67**, 813 (2004).
7. M. C. Kohler, T. Pfeifer, K. Z. Hatsagortsyan, and C. H. Keitel, *Adv. Atom. Mol. Opt. Phys.* **61**, 159 (2012).
8. H. K. Avetissian, *Relativistic Nonlinear Electrodynamics: The QED Vacuum and Matter in Super-Strong Radiation Fields*, Springer, New York (2016).
9. M. Ferray, A. L'Huillier, X. F. Li, L. A. Lompre et al., *J. Phys. B* **21**, L31 (1988).
10. S. Ghimire, A. D. DiChiara, E. Sistrunk et al., *Nature Phys.* **7**, 138 (2011).
11. O. Schubert, M. Hohenleutner, F. Langer et al., *Nature Photon.* **8**, 119 (2014).
12. G. Vampa, T. J. Hammond, N. Thiré et al., *Nature* **522**, 462 (2015).
13. G. Ndabashimiye, S. Ghimire, M. Wu et al., *Nature* **534**, 520 (2016).
14. Y. S. You, D. A. Reis, and S. Ghimire, *Nature Phys.* **13**, 345 (2017).
15. H. Liu, C. Guo, G. Vampa et al. *Nature Phys.* **14**, 1006 (2018).
16. S. A. Mikhailov and K. Ziegler, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 384204 (2008).
17. H. K. Avetissian, A. K. Avetissian, G. F. Mkrtchian, and Kh. V. Sedrakian, *Phys. Rev. B* **85**, 115443 (2012).
18. H. K. Avetissian, G. F. Mkrtchian, K. V. Sedrakian et al., *J. Nanophoton.* **6**, 061702 (2012).
19. H. K. Avetissian, G. F. Mkrtchian, K. G. Batrakov et al., *Phys. Rev. B* **88**, 165411 (2013).
20. P. Bownan, E. Martinez-Moreno, K. Reimann et al., *Phys. Rev. B* **89**, 041408(R) (2014).
21. I. Al-Naib, J. E. Sipe, and M. M. Dignam, *New J. Phys.* **17**, 113018 (2015).
22. L. A. Chizhova, F. Libisch, and J. Burgdorfer, *Phys. Rev. B* **94**, 075412 (2016).
23. H. K. Avetissian and G. F. Mkrtchian, *Phys. Rev. B* **94**, 045419 (2016).
24. H. K. Avetissian, A. G. Ghazaryan, G. F. Mkrtchian, and Kh. V. Sedrakian, *J. Nanophoton.* **11**, 016004 (2017).
25. H. K. Avetissian, A. K. Avetissian, A. G. Ghazaryan, et al., *J. Nanophoton.* **14**, 026004 (2020).
26. L. A. Chizhova, F. Libisch, and J. Burgdorfer, *Phys. Rev. B* **95**, 085436 (2017).
27. D. Dimitrovski, L. B. Madsen, and T. G. Pedersen, *Phys. Rev. B* **95**, 035405 (2017).
28. N. Yoshikawa, T. Tamaya, and K. Tanaka, *Science* **356**, 736 (2017).
29. A. Golub, R. Egger, C. Muller, and S. Villalba-Chavez, *Phys. Rev. Lett* **124**, 110403 (2020).
30. A. K. Avetissian and G. F. Mkrtchian, *Phys. Rev. B* **97**, 115454 (2018).
31. A. K. Avetissian, A. G. Ghazaryan, and Kh. V. Sedrakian, *J. Nanophoton.* **13**, 036010 (2019).
32. A. G. Ghazaryan and Kh. V. Sedrakian, *J. Nanophoton.* **13**, 046004 (2019).
33. A. G. Ghazaryan and Kh. V. Sedrakian, *J. Nanophoton.* **13**, 046008 (2019).
34. G. Oztarhan, E. B. Kul, E. Okcu, and A. D. Guclu, *arXiv: 2210.14696* (2022).
35. A. K. Avetissian, A. G. Ghazaryan, Kh. V. Sedrakian, and B. R. Avchyan, *J. Nanophoton.* **12**, 016006 (2018).
36. A. D. Guclu and Nejat Bulut, *Phys. Rev. B* **91**, 125403 (2015).
37. H. K. Avetissian, A. K. Avetissian, B. R. Avchyan, and G. F. Mkrtchian, *Phys. Rev. B* **100**, 035434 (2019).
38. Yu. Bludov, N. Peres, and M. Vasilevskiy, *Phys. Rev. B* **101**, 075415 (2020).
39. H. Liu, Y. Li, Y. S. You et al., *Nature Phys.* **13**, 262 (2017).
40. G. F. Mkrtchian, A. Knorr, and M. Selig, *Phys. Rev. B* **100**, 125401 (2020).
41. H. K. Avetissian, G. F. Mkrtchian, and K. Z. Hatsagortsyan, *Phys. Rev. Res.* **2**, 023072 (2020).

42. G. Le Breton, A. Rubio, and N. Tancogne-Dejean, *Phys. Rev. B* **98**, 165308 (2018).
43. H. K. Avetissian, A. K. Avetissian, B. R. Avchyan, and G. F. Mkrtchian, *J. Phys.: Condens. Matter* **30**, 185302 (2018).
44. T. Zhang, P. Cheng, X. Chen et al., *Phys. Rev. Lett.* **103**, 266803 (2009).
45. T. G. Pedersen, *Phys. Rev. B* **95**, 235419 (2017).
46. H. K. Avetissian and G. F. Mkrtchian, *Phys. Rev. B* **99**, 085432 (2019).
47. S. Almalki, A. M. Parks, G. Bart et al., *Phys. Rev. B* **98**, 144307 (2018).
48. B. Cheng, N. Kanda, T. N. Ikeda et al., *Phys. Rev. Lett.* **124**, 117402 (2020).
49. T. Cao, Z. Li, and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 236602 (2015).
50. L. Seixas, A. S. Rodin, A. Carvalho, and A. H. C. Neto, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 206803 (2016).
51. W. S. Whitney, V. W. Brar, Y. Ou et al., *Nano Lett.* **17**, 255 (2017).
52. X. Zhang, T. Zhu, H. Du et al., arXiv:2112.08790 (2021).
53. J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco et al., *Science* **264**, 553 (1994).
54. G. P. Zhang and Y. H. Bai, *Phys. Rev. B* **101**, 081412(R) (2020).
55. H. K. Avetissian, A. G. Ghazaryan, and G. F. Mkrtchian, *Phys. Rev. B* **104**, 125436 (2021).
56. Б. Р. Авчян, А. Г. Казарян, К. А. Саргсян, Х. В. Седракан, *ЖЭТФ* **161**, 155 (2022) [*JETP* **134**, 125 (2022)].
57. A. D. Guclu, P. Potasz, M. Korkusinski, and P. Hawrylak, *Graphene Quantum Dots*, Springer, Berlin (2014).
58. S. Gnawali, R. Ghimire, K. Rana et al., *Phys. Rev. B* **106**, 075149 (2022).
59. H. K. Avetissian and G. F. Mkrtchian, *Phys. Rev. A* **105**, 063504 (2022).
60. M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, and K. Kusakabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1920 (1996).
61. K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **54**, 17954 (1996).
62. Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 216803 (2006).
63. M. Ezawa, *Physica E* **40**, 1421 (2008).
64. M. Ezawa, *Phys. Rev. B* **73**, 045432 (2006).
65. W. Chu, Y. Xie, S. Duan et al., *Phys. Rev. B* **82**, 125301 (2010).
66. H. Yoon, M. Park, J. Kim et al., *Chem. Phys. Rev.* **2**, 031303 (2021).
67. M. Y. Han, B. Ozyilmaz, Y. Zhang, and Ph. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206805 (2007).
68. L. Brey and H. A. Fertig, *Phys. Rev. B* **73**, 235411 (2006).
69. Sh. Yamijala, M. Mukhopadhyay, and S. Pati, *J. Phys. Chem. C* **119**, 12079 (2015).
70. S. Luryi, J. Xu, and A. Zaslavsky, *Future Trends in Microelectronics: Frontiers and Innovations*, Wiley, New York (2013).
71. A. D. Guclu, P. Potasz, and P. Hawrylak, *Phys. Rev. B* **82**, 155445 (2010).
72. X. Feng, Y. Qin, and Y. Liu, *Opt. Express* **26**, 7132 (2018).
73. A. D. Guclu, P. Potasz, O. Voznyy et al., *Phys. Rev. Lett.* **103**, 246805 (2009).
74. O. Voznyy, A. D. Guclu, P. Potasz, and P. Hawrylak, *Phys. Rev. B* **83**, 165417 (2011).
75. W. L. Wang, S. Meng, and E. Kaxiras, *Nano Lett.* **8**, 241 (2008).
76. L. Yang, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Nano Lett.* **7**, 3112 (2007).
77. D. Prezzi, D. Varsano, A. Ruini, et al., *Phys. Rev. B* **77**, 041404 (2008).
78. D. Prezzi, D. Varsano, A. Ruini, and E. Molinari, *Phys. Rev. B* **84**, 041401 (2011).
79. C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **30**, 545 (2000).
80. D. Bera, L. Qian, T.-K. Tseng, and P. H. Holloway, *Materials* **3**, 2260 (2010).
81. A. Kumar, S. E. Laux, and F. Stern, *Phys. Rev. B* **42**, 5166 (1990).
82. R. C. Ashoori, H. L. Stormer, J. S. Weiner et al., *Phys. Rev. Lett.* **71**, 613 (1993).
83. A. Hoge, S. Seidl, M. Kroner et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 217401 (2004).
84. M. Lewenstein, Ph. Balcou, M. Y. Ivanov et al., *Phys. Rev. A* **49**, 2117 (1994).

85. R. B. Chen, C. P. Chang, and M. F. Lin, *Physica E* **42**, 2812 (2010).
86. C. P. Chang, Y. C. Huang, C. L. Lu et al., *Carbon* **44**, 508 (2006).
87. Y. Qin, X. Feng, and Y. Liu, *Appl. Sci.* **9**, 325 (2019).
88. B. R. Avchyan, A. G. Ghazaryan, Kh. V. Sedrakian, and S. S. Israelyan, *J. Nanophoton.* **16**, 036001 (2022).
89. Б. Р. Авчян, А. Г. Казарян, К. А. Саргсян, Х. В. Седракийн, *Письма в ЖЭТФ* **116**, 426 (2022) [*JETP Lett.* **116**, 428 (2022)].
90. S. Acharya, D. Pashov, A. N. Rudenko et al., *npj Computational Materials* **7**, 208 (2021).
91. P. R. Wallace, *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947).
92. O. Zurrón-Cifuentes, R. Boyero-García, C. Hernández-García et al., *Opt. Express* **27**, 7776 (2019).
93. H. K. Avetissian, B. R. Avchyan, and G. F. Mkrtchian, *J. Phys. B* **45**, 025402 (2012).
94. H. K. Avetissian, A. G. Markossian, and G. F. Mkrtchian, *Phys. Rev. A* **84**, 013418 (2011).
95. H. K. Avetissian, A. G. Markossian, and G. F. Mkrtchian, *Phys. Lett. A* **375**, 3699 (2011).
96. G. Vampa, C. R. McDonald, G. Orlando et al., *Phys. Rev. Lett.* **113**, 073901 (2014).
97. R. L. Martin and J. P. Ritchie, *Phys. Rev. B* **48**, 4845 (1993).
98. G. P. Zhang, *Phys. Rev. B* **61**, 4377 (2000).

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТА ЭКСПЕРИМЕНТА НЕЙТРИНО-4 СОВМЕСТНО С ДРУГИМИ ЭКСПЕРИМЕНТАМИ ПО ПОИСКУ СТЕРИЛЬНОГО НЕЙТРИНО В РАМКАХ НЕЙТРИННОЙ МОДЕЛИ 3+1

А. П. Серебров, Р. М. Самойлов, М. Е. Чайковский*

*НИЦ «Курчатовский институт» —
Петербургский институт ядерной физики имени Б.П. Константинова
188300, Гатчина, Ленинградская обл., Россия*

Поступила в редакцию 19 февраля 2022 г.,
после переработки 19 апреля 2023 г.
Принята к публикации 23 апреля 2023 г.

Проанализировано соответствие результатов, полученных в эксперименте Нейтрино-4 с результатами экспериментов NEOS, DANSS, STEREO, PROSPECT на реакторах, экспериментов MiniBooNE, LSND, MicroBooNE на ускорителях, эксперимента IceCube и эксперимента BEST с нейтринным источником ^{51}Cr . Обсуждается согласие результатов эксперимента Нейтрино-4, эксперимента BEST и галлиевой аномалии по углу смешивания. Обсуждается разногласие между результатами перечисленных выше прямых экспериментов с результатами реакторной аномалии, а также с ограничениями из солнечных и космологических данных. Показано, что результаты, вышеперечисленных прямых ускорительных экспериментов по поиску стерильного нейтрино и эксперимента IceCube не противоречат эксперименту Нейтрино-4 в рамках нейтринной модели 3+1 в пределах 3σ контуров экспериментальных ошибок. Параметры стерильного нейтрино из экспериментов Нейтрино-4 и BEST позволяют сделать оценку на массу стерильного нейтрино $m_4 = (2.70 \pm 0.22)\text{эВ}$ и эффективную массу электронного нейтрино $m_{4\nu_e} = (0.86 \pm 0.21)\text{эВ}$. Приводится матрица модулей параметров смешивания в нейтринной модели 3+1 и схема смешивания.

DOI: 10.31857/S0044451023070064
EDN:GEIMEM

1. ВВЕДЕНИЕ

Стандартная Модель включает три безмассовых нейтрино, которые участвуют в слабом взаимодействии. Измерение полного сечения распада нейтрального Z-бозона накладывает ограничение на число активных нейтрино. На данный момент это ограничение составляет $N_\nu = 2.92 \pm 0.05$ из прямых измерений видимой ширины распада Z-бозона ($N_\nu = 2.996 \pm 0.007$ из фитирования данных LEP-SLC) [1]. Экспериментально наблюдаемые осцилляции нейтрино требуют введения ненулевых масс нейтрино и изменения матрицы смешивания. Параметры смешивания трех флейворных состояний стандартной модели определены экспериментально.

Однако, экспериментально наблюдаются аномалии, которые не удается описать в рамках модели смешивания трех массивных нейтрино. Аномалии наблюдались в нескольких ускорительных и реакторных экспериментах: LSND на уровне достоверности 3.8σ [2], MiniBooNE 4.7σ [3], реакторная антинейтринная аномалия (PAA) 3σ [4, 5], а также в экспериментах с радиоактивными источниками GALLEX/GNO и SAGE 3.2σ -галлиевая аномалия (ГА) [6–8]. Существует прямой способ расширить теорию так, чтобы объяснить эти явления — добавление в теорию частиц стерильных нейтрино. Одно из возможных расширений теории, это модель 3+1 с одним стерильным состоянием и одним дополнительным массовым состоянием порядка нескольких эВ. Рассмотрение такого нейтрино как составляющую неосновную компоненту темной материи наталкивается на космологические ограничения [9], которые могут быть преодолены за счет расширения космологической модели [10].

* E-mail: serebrov_ap@pnpi.nrcki.ru

Ранее сравнение результатов эксперимента Нейтрино-4 и результатов, приведенных выше работ было выполнено в работе [11] как часть анализа данных эксперимента Нейтрино-4. Данная работа посвящена обсуждению возможности экспериментального подтверждения модели 3+1 на основе последних данных эксперимента Нейтрино-4, которые недавно были опубликованы в работе [12].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА НЕЙТРИНО-4

Эксперимент Нейтрино-4 [12] проводится на реакторе СМ-3 (Дмитровград, Россия). Реакторные нейтринные эксперименты, в которых измеряемый поток нейтрино, сравнивается с рассчитанным теоретическим значением, имеют серьезный недостаток — они зависят от точности расчетов ожидаемого потока и подробной информации об эффективности детектора. Однако в эксперименте Нейтрино-4, благодаря малому размеру активной зоны ($35 \times 42 \times 42 \text{ см}^3$) реактора СМ-3 и высокой мощности в 90 МВт, удается применить метод относительных измерений, используя перемещаемый детектор. В модели смешивания с одним стерильным нейтрино поток реакторных антинейтрино на малых расстояниях зависит от отношения расстояния к энергии согласно выражению (1)

$$P(\bar{\nu}_e \rightarrow \bar{\nu}_e) = 1 - \sin^2(2\theta_{14}) \sin^2\left(1.27 \frac{\Delta m_{14}^2 [\text{eV}^2] L [\text{m}]}{E_{\bar{\nu}_e} [\text{MeV}]}\right), \quad (1)$$

где $E_{\bar{\nu}_e}$ — энергия антинейтрино в МэВ, L — расстояние в метрах, Δm_{14}^2 — разность между квадратами масс первого и четвертого массовых состояний нейтрино, θ_{14} — угол, параметризующий матрицу смешивания и отвечающий за смешивание электронного нейтрино с четвертым массовым состоянием. Экспериментальная проверка осцилляций вызванных, смешиванием с состоянием, имеющим массу порядка нескольких эВ требует измерений потока нейтрино на как можно меньших расстояниях от источника антинейтрино близкого к точечному. Подробное описание детектора Нейтрино-4, подготовки нейтринной лаборатории, измерений фона и схемы процесса набора данных представлено в работе [12]. Здесь мы кратко обозначим метод и результаты прямых наблюдений осцилляций в эксперименте Нейтрино-4.

Измерения потока антинейтрино проводятся путем сравнения сигналов детектора, измеренных при

работающем и остановленном реакторе. Разность этих сигналов это измеряемый поток антинейтрино, а фон космического излучения, который представляет главную проблему для данного измерения, сокращается. Мы используем метод относительных измерений, т.к. один и тот же детектор проводит измерения на разных расстояниях.

Измеренный поток, как функцию от энергии и расстояния до реактора удобно представлять в виде матрицы $N(E_i, L_k)$ [12]. Хорошо известная проблема отличия, рассчитанного и экспериментально наблюдаемого спектров реакторных антинейтрино, наблюдалась и в нашем эксперименте [12]. Существование этой проблемы приводит к необходимости проводить анализ данных так, чтобы устранить влияние рассчитанного спектра. Для того чтобы использовать метод относительных измерений мы составляем отношение согласно уравнению (2). Числителем является измеренное число нейтринных событий, умноженное на квадрат расстояния, а в знаменателе усредненное по всему диапазону длин ожидаемое значение для той же энергии. Преимущество этого выражения в том, что зависимость от энергетического спектра сокращается, как и зависимость от эффективности детектора.

$$R_{ik}^{\text{exp}} = (N_{ik} \pm \Delta N_{ik}) L_k^2 / K^{-1} \sum_k (N_{ik} \pm \Delta N_{ik}) L_k^2 = \frac{\left\langle S(E) \left(1 - \sin^2 2\theta_{14} \sin^2 \left(\frac{1.27 \Delta m_{14}^2 L_k}{E}\right)\right) \right\rangle_i}{K^{-1} \sum_k \left\langle S(E) \left(1 - \sin^2 2\theta_{14} \sin^2 \left(\frac{1.27 \Delta m_{14}^2 L_k}{E}\right)\right) \right\rangle_i} = R_{ik}^{\text{th}}, \quad (2)$$

$S(E)$ — начальный спектр ^{235}U , $\langle s \rangle$ — интегрирование с функцией энергетического разрешения при $\sigma = 250 \text{ кэВ}$ и интегрирование по бинам. Если суммирование происходит по расстояниям, значительно превышающим длину осцилляций, то знаменатель упрощается:

$$R_{ik}^{\text{th}} \approx \frac{1 - \sin^2 2\theta_{14} \sin^2(1.27 \Delta m_{14}^2 L_k / E_i)}{1 - \frac{1}{2} \sin^2 2\theta_{14}} \xrightarrow{\theta_{14}=0} 1. \quad (3)$$

Уравнение (3), характеризующее наблюдаемую зависимость, отличается от уравнения (1) только постоянным множителем $1 - (1/2) \sin^2 2\theta_{14}$ в знаменателе. Следовательно, процесс осцилляций может быть напрямую получен из экспериментальных данных, если представлять результат в виде зависимости L/E . Таким образом, мы фиксируем фазу процесса осцилляций для разных энергий. Результат

анализа данных представлен на рис. 1 слева. Период осцилляций для средней энергии антинейтрино 4 MeV составляет 1.4 м, то есть меньше, чем биологическая защита реактора 5 м. Несмотря на это, осцилляционный процесс может наблюдаться при условии использования описанного нами метода. Этот метод фиксированной фазы подобно голографическому методу позволяет восстановить изображение.

Поскольку мы наблюдаем эффект осцилляций, то нужно проверить, что это не может быть ложный аппаратный эффект. Эффект исчезает при выключении реактора. На нижней панели рис. 1 показан результат обработки космического фона, используя тот же метод. Дело в том, что быстрые нейтроны космического фона дают коррелированный сигнал аналогичный коррелированному сигналу при регистрации антинейтрино. Быстрый нейтрон сначала производит первый сигнал, от протона отдачи, рассеиваясь на водороде, и имитирует сигнал от позитрона, а затем захватывается гадолинием, производя второй сигнал. Таким образом, весь процесс регистрации сигналов и обработки данных можно контролировать при измерении сигналов коррелированного фона. Коррелированный фон, создаваемый быстрыми нейтронами, имеет небольшую зависимость от расстояния, так как присутствует неоднородность пассивной защиты детектора бетоном в конструкции здания. В расчете R матрицы для нейтринного сигнала мы вводили поправку на расстояние, а для расчетов фона мы вводим поправку на эту неоднородность космического фона. Зависимость фоновой R матрицы от отношения L/E согласуется с гипотезой отсутствия осцилляций с $\chi^2/DoF = 1.3$, в то время как разногласие с осцилляционной кривой находится на уровне $\chi^2/DoF = 6.1$. А значит, что наблюдаемые осцилляции, это не систематический аппаратный эффект. Затухание осцилляционной кривой связано с конечным энергетическим разрешением детектора.

Наконец, важно отметить, что осцилляционные кривые имеют первый максимум, которых лежит в точке $L = 0$, так как процесс осцилляций начинается от источника нейтрино. На рис. 2 показана построенная до источника осцилляционная кривая, которая подтверждает, что источником осцилляций является реактор.

Сравнение экспериментальной матрицы и матрицы, полученной в результате МК моделирования, может быть выполнено также методом $\Delta\chi^2$, то есть

с использованием выражения

$$\sum_{i,k} \frac{(R_{ik}^{\text{exp}} - R_{ik}^{\text{th}})^2}{(\Delta R_{ik}^{\text{exp}})^2} = \chi^2(\sin^2 2\theta_{14}, \Delta m_{14}^2).$$

Результат анализа методом $\Delta\chi^2$ показан на рис. 1 справа. Область параметров, окрашенная розовым цветом, исключена с достоверностью 3σ . Однако в области $\Delta m_{14}^2 = 7.3\text{эВ}^2$ и $\sin^2 2\theta_{14} = 0.36 \pm 0.12_{\text{stat}}$ эффект осцилляций наблюдается на уровне 2.9σ , статистический анализ на основе Монте-Карло моделирования показал уровень достоверности 2.7σ [12]. Для сравнения на рисунке представлены области параметров галлиевой и реакторной аномалий вместе с результатами эксперимента Нейтрино-4.

3. СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА НЕЙТРИНО-4 С ГАЛЛИЕВОЙ АНОМАЛИЕЙ (ГА), С РЕАКТОРНОЙ АНТИНЕЙТРИНО АНОМАЛИЕЙ (РАА) И СОЛНЕЧНОЙ МОДЕЛЬЮ

Эксперимент Нейтрино-4 направлен на прямое измерение параметра осцилляций $\sin^2 2\theta_{14}$, значение которого в два раза превышает дефицит полного потока нейтрино на больших расстояниях по сравнению с длиной осцилляций. Поэтому, для сравнения результатов Нейтрино-4 с экспериментами, измеряющими полный нейтринный поток (РАА и ГА) значение $\sin^2 2\theta_{14}$ может быть использовано для вычисления дефицита, или наоборот. Мы проводим сравнение в терминах параметра осцилляций $\sin^2 2\theta_{14}$.

Значения параметров осцилляций (точка лучшего фита), в галлиевых экспериментах с учетом нового результата эксперимента BEST $\sin^2 2\theta_{14} = 0.34^{+0.14}_{-0.09}$, $\Delta m_{14}^2 = 1.25^{+0.25}_{-0.25}\text{эВ}^2$ [13]. Этот результат хорошо согласуется с результатом эксперимента Нейтрино-4: $\sin^2 2\theta_{14} = 0.36 \pm 0.12(2.9\sigma)$ в области значений $\Delta m_{14}^2 > 5\text{эВ}^2$.

Эксперимент BEST был направлен на определение двух параметров осцилляций $\sin^2 2\theta_{14}$ и Δm_{14}^2 и ориентирован на область $\Delta m_{14}^2 \sim 1\text{эВ}^2$, и с этой целью галлиевый детектор был разделен на два объема. Однако, для $\Delta m_{14}^2 \sim 7\text{эВ}^2$ происходит усреднение осцилляций в обоих объемах, поэтому определить величину массы стерильного нейтрино в области $\Delta m_{14}^2 > 5\text{эВ}^2$ не представляется возможным. В эксперименте удалось измерить дефицит нейтринного потока для обоих объемов ($R_{\text{inn}} = 0.79 \pm 0.05$ и $R_{\text{out}} = 0.77 \pm 0.05$) с достаточно хорошей точностью. Подробный анализ попы-

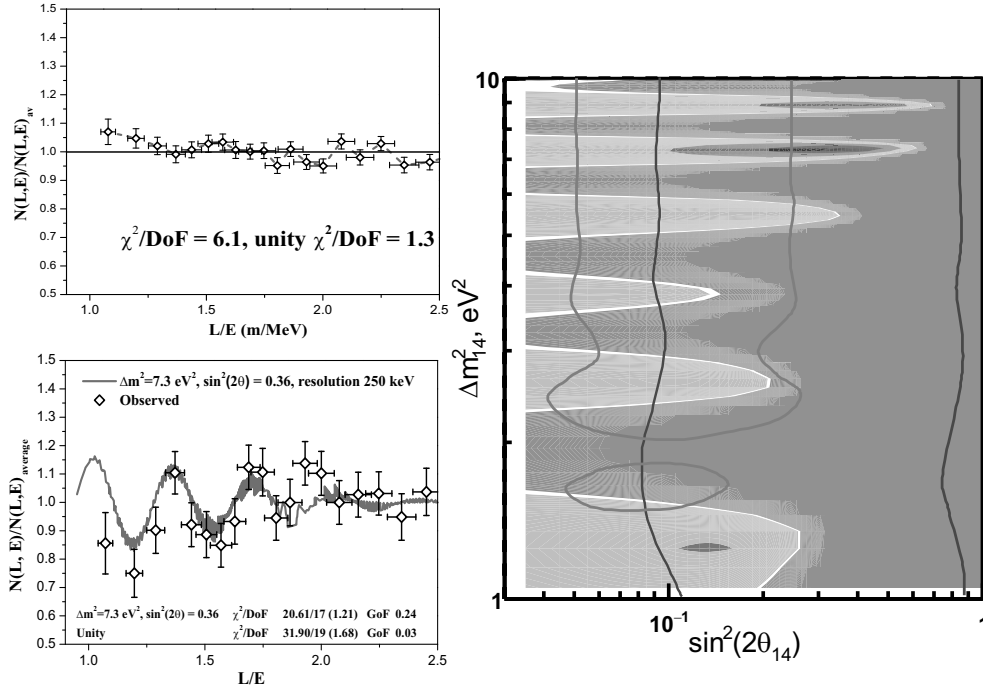


Рис. 1. Слева — осцилляционная кривая нейтринного сигнала (реактор ВКЛ минус реактор ВКЛ) и обработка данных тем же методом при выключенном реакторе, демонстрирующая отсутствие систематического эффекта. Справа — результаты анализа данных на плоскости $(\sin^2 2\theta_{14}, \Delta m^2_{14})$

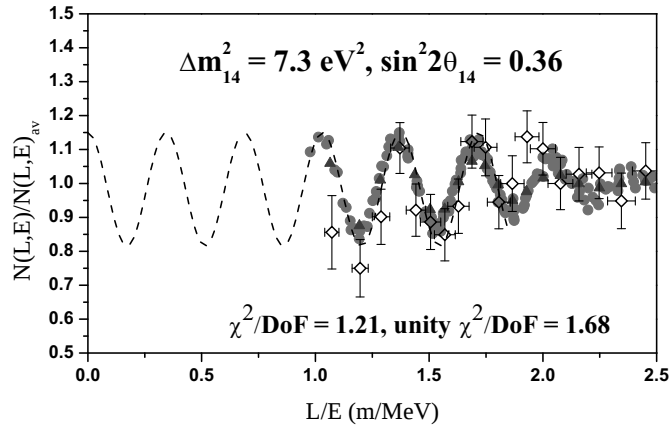


Рис. 2. Полная кривая осцилляционного процесса от центра активной зоны реактора

ток определения Δm^2_{14} сделан в работе [13]. Для параметра угла смешивания в работе [13] приводится значение

$$\sin^2 2\theta_{14} = 0.42^{+0.15}_{-0.17} (\Delta m^2_{14} = 3.3^{+\infty}_{-2.3} \text{eV}^2)$$

для эксперимента BEST и значение

$$\sin^2 2\theta_{14} = 0.34^{+0.14}_{-0.09} (\Delta m^2_{14} = 1.25^{+\infty}_{-0.25} \text{eV}^2)$$

для эксперимента BEST совместно с результатами галлиевой аномалии (GALLEX и SAGE). Сравнение

результатов эксперимента Нейтрино-4 и результатов эксперимента BEST представлено на рис. 3 слева. Также был выполнен анализ на основе опубликованных в [13] данных экспериментов GALLEX, SAGE и BEST, в котором было воспроизведено распределение $\chi^2(\Delta m^2_{14}, \sin^2 \theta_{14})$. Используя этот результат совместно с распределением из эксперимента Нейтрино-4, было получено распределение $\Delta\chi^2(\Delta m^2_{14}, \sin^2 \theta_{14})$, представленное на рис. 3 справа. Значение параметров в точке лучшего фита —

$\sin^2 2\theta_{14} = 0.38, \Delta m_{14}^2 = 7.3\text{эВ}^2$. Полученная в результате достоверность наблюдения осцилляций составила 5.8σ , что согласуется с ожиданиями [14] и оценкой [15]. Полученный высокий уровень статистической значимости обусловлен точностью измерения потока в эксперименте BEST. Однако, измеренный дефицит в экспериментах GALLEX, SAGE и BEST не позволяет ограничить значение параметра Δm_{14}^2 сверху, поэтому при совместном анализе величину этого параметра определяет результат Нейтрино-4.

Сравнение экспериментального эффекта в РАА [16], ГА совместно с BEST и Нейтрино-4 показаны на рис. 4. Часть области параметров с достоверностью 2σ из эксперимента Нейтрино-4 накладывается на область допустимых значений параметров с CL 95% РАА. Однако, говорить о соответствии РАА и Нейтрино-4 нельзя. Если рассматривать угол смешивания допустимый РАА в области значений параметра $\Delta m_{14}^2 \sim 7\text{эВ}^2$, то есть в предположении быстрых осцилляций, то, исходя из эффекта дефицита РАА по модели Хубера–Мюллера, который составляет $R = 0.930_{-0.023}^{+0.024}$ [17], можно оценить значение $\sin^2 2\theta_{14} \approx 0.13 \pm 0.04$. Сравнение этой оценки с оценкой $\sin^2 2\theta_{14} = 0.36 \pm 0.12$ показывает расхождение 0.23 ± 0.13 , которое составляет 1.8σ . Хотя это расхождение еще не вышло за пределы 3σ , требуется возможная интерпретация этой ситуации.

Интерпретация измерений РАА основана на рассчитанном спектре, который еще имеет необъясненные расхождения с измеренным спектром. Таким образом, расчеты показывают, что есть расхождение по интегралам спектров и по их формам. Есть так называемый «бамп». Если есть превышение в спектре в области 5 МэВ, то, можно предполагать, что какие-то изотопы и распады не учтены. Но сначала следует учесть эффект осцилляций, обнаруженный в Нейтрино-4 и галлиевых экспериментах. На рис. 5 слева представлены спектры антинейтрино для ^{235}U и ^{239}Pu из работы [19] в сравнении с расчетными спектрами по модели Huber-Mueller (НМ). Если принять во внимание эффект осцилляций, с параметром $\sin^2 2\theta_{14} \approx 0.36$, то можно получить результат сравнения спектров, представленный на рис. 5 справа. Конечно, по-прежнему в отношении теоретического спектра к экспериментальному наблюдается «бамп» в области 5–6 МэВ, поэтому нужно искать неучтенные нуклиды. Следует отметить, что трудность расчетов характеризуются следующим набором результатов для R-отношения

наблюдаемого потока к ожидаемому:

$$\begin{aligned} &0.930_{-0.023}^{+0.024}(2.8\sigma), \quad 0.975_{-0.030}^{+0.032}(0.8\sigma), \\ &0.922_{-0.023}^{+0.024}(3.0\sigma), \quad 0.970 \pm 0.02(1.4\sigma), \\ &0.960_{-0.021}^{+0.022}(1.8\sigma), \end{aligned}$$

см. [17]. Таким образом, видно, что точность расчетов не позволяет сделать конкретное заключение о размере аномалии, то есть о размере дефицита. Что касается определения дефицита из эффекта осцилляций в эксперименте Нейтрино-4, то можно сказать, что для $\Delta m_{14}^2 = 7\text{эВ}^2$ эффект усреднения осцилляций на расстояниях больше 10 метров определенно реализуется. Поэтому соотношение

$$R = 1 - 1/2 \sin^2 2\theta$$

будет справедливым и предсказывает

$$R = (1 - 0.18) \pm 0.06 = 0.82 \pm 0.06.$$

Вместе с тем, все перечисленные выше расчетные значения R-отношения оказываются выше ожидаемого значения из эффекта осцилляций.

На рис. 6 представлен кумулятивный выход нуклидов при делении ^{235}U в зависимости от энергии распада и периода полураспада. При построении распределения использована база данных ENDF/B-VII.1. Это распределение содержит 693 нуклида. Нуклиды с большой энергией распада распадаются в течение секунд и долей секунд. Трудности экспериментального измерения схем таких быстрых распадов являются очевидными. Область при энергии выше 4 МэВ и периоде полураспада не больше 10 секунд составляет 14.4%. Превышение спектра этой области так называемого «бампа» составляет приблизительно 15%, поэтому доля неучтенных изотопов составляет $0.144 \cdot 0.15 = 0.02$, всего лишь 2%.

В принципе, следует задаться вопросом, каким результатам следует отдать предпочтение. Результатам прямых экспериментов или результатам, полученным в ходе расчета сложных процессов? Исходя из представленного выше рассмотрения, ответ является очевидным. Следует отметить, что в основе РАА лежит достаточно сложный метод абсолютных измерений, но в эксперименте Нейтрино-4 используется метод относительных измерений и не требует точного знания о спектре реакторных антинейтрино. Эксперимент BEST использует хорошо известный спектр монохроматических нейтрино и тоже является более надежным. Он использует метод, успешно примененный ранее в эксперименте SAGE [7].

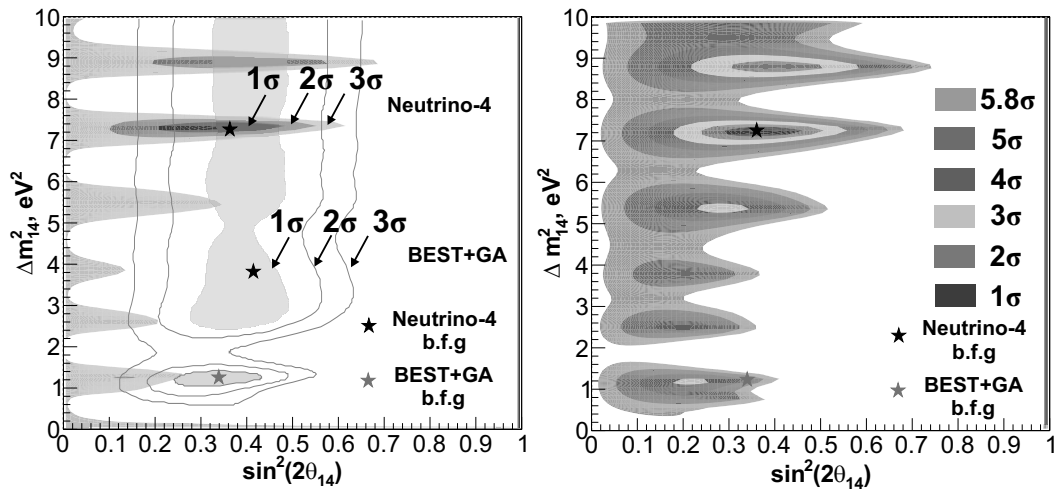


Рис. 3. Слева — сравнение результата эксперимента BEST совместно с ГА и результата эксперимента Нейтрино-4. Справа — результат совместного анализа ГА, BEST и Нейтрино-4, где синим обозначена область с достоверностью 1σ , зеленым — 2σ , желтым — 3σ , темно-красным — 4σ , красным — 5σ и голубым — 5.8σ . Черная звезда — точка лучшего фита $\Delta m_{14}^2 = 7.3\text{эВ}^2, \sin^2 2\theta_{14} = 0.36$ эксперимента Нейтрино-4, зеленая — совместного анализа ГА и BEST $\Delta m_{14}^2 = 7.3\text{эВ}^2, \sin^2 2\theta_{14} = 0.34$

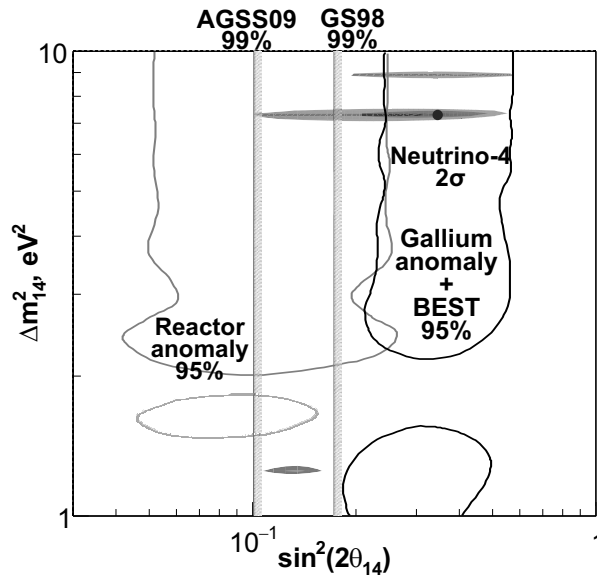


Рис. 4. Сравнение результатов экспериментов Нейтрино-4 и ГА совместно с BEST с реакторной антинейтринной аномалией [16] и солнечной моделью [18]

Можно сказать, что расхождение между результатом Нейтрино-4 и РАА это расхождение между прямыми и косвенными, зависящими от сложных расчетов, измерениями. Второе противоречие между результатами экспериментов Нейтрино-4 и BEST совместно с ГА наблюдается с ограничениями на $\sin^2 2\theta_{14}$, основанными на нейтринной модели солнца (рис. 4). Этот результат также получен в ходе

расчета сложных процессов, где имеются следующие проблемы.

1. Интерпретация измерений потока солнечных нейтрино опирается на теоретически рассчитанное значение полного потока солнечных нейтрино. Это значение рассчитывается на основе Стандартной Солнечной Модели, а значит, включает неопределенности этой модели и нерешенную проблему ме-

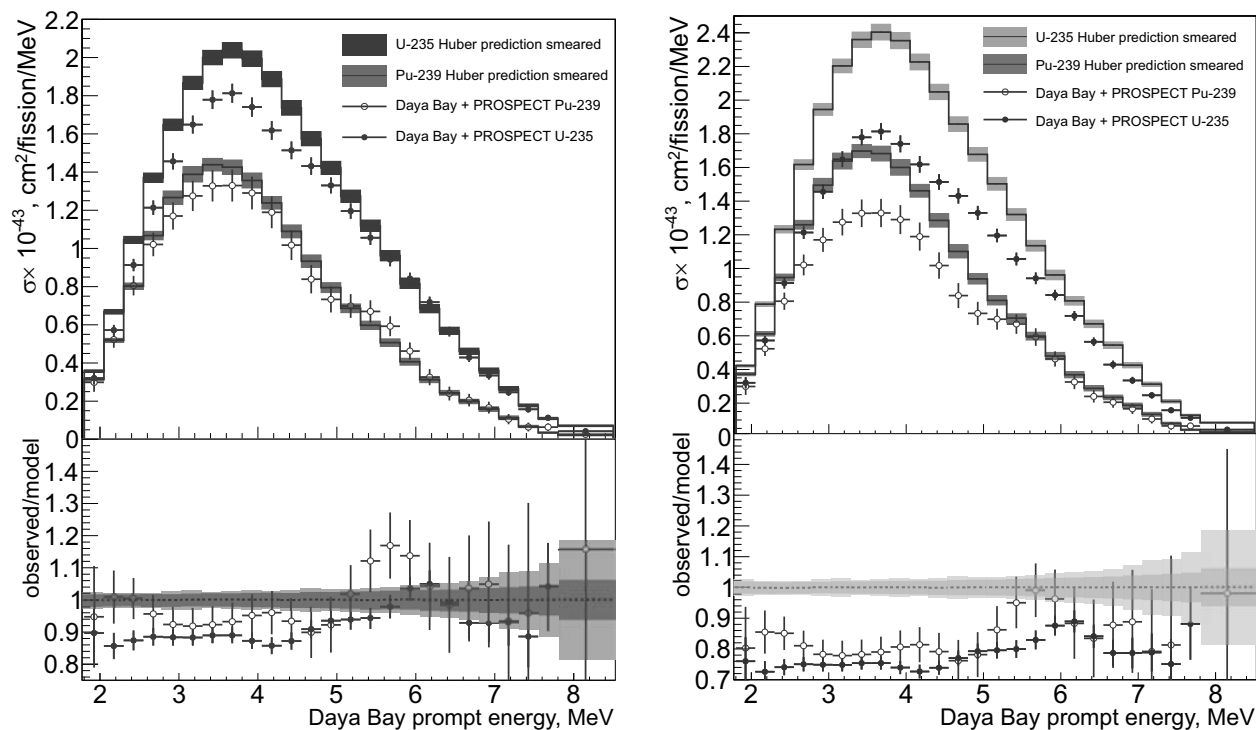


Рис. 5. Слева — представлены спектры антинейтрино для ^{235}U и ^{239}Pu из работы [19] в сравнении с расчетными спектрами по модели Huber-Mueller (HM), справа — если принять во внимание эффект осцилляций, с параметром $\sin^2 2\theta_{14} \approx 0.36$, то можно получить результат сравнения спектров, представленный на нижнем рисунке

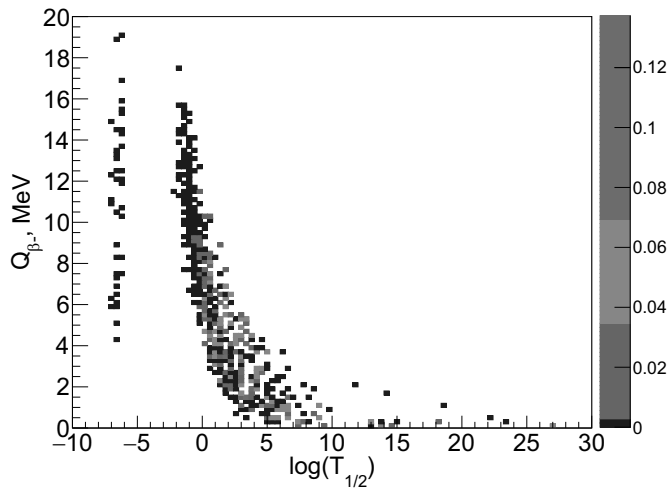


Рис. 6. Кумулятивный выход нуклидов при делении ^{235}U в зависимости от энергии распада и периода полураспада

талличности Солнца.

2. Вероятность обнаружения электронного нейтрино в полном потоке солнечных нейтрино зависит от всех углов смешивания. А это значит, что точность расчетов определяется точностью знания углов смешивания.

3. Для нейтрино, рождающихся при распаде ^8B , теоретический поток включает учет эффекта MSW,

для расчета которого используются распределение плотности электронов в Солнце и адиабатическое приближение.

Недавняя работа, описывающая ограничения на $\sin^2 2\theta_{14}$ на основе глобального анализа экспериментальных данных, использует данные Борексино, SK и SNO [18]. Ограничения на $\sin^2 2\theta_{14}$ в двух моделях отличаются в 1.8 раза. Это указывает на то,

что систематические ошибки в нейтринных расчетах на основе модели солнца еще недостаточно определены. Точность расчета основного pp -цикла в ССМ составляет 0.6%, но точность эксперимента 16%. Выход борных нейтрино составляет миллионную долю нейтринного выхода, а значит, точность модельных расчетов исключительно важна. Выход борных нейтрино измерен с точностью 4%, если сложить результаты всех экспериментов, хотя совместный учет систематических ошибок экспериментов оставляет вопросы. Неопределенность в расчете выхода борных нейтрино составляет 12%, а результаты расчета для двух моделей отличаются на 17% [18]. Есть точность эксперимента, но нет точности расчета для борных нейтрино, и наоборот — есть точность расчета, но нет точности эксперимента для pp -цикла.

Прежде всего, мы провели оценки (не зависящие от модели Солнца) того, можно ли сделать выбор между моделью 3-х нейтрино и моделью 4-х нейтрино, используя точность знания элементов матрицы смешивания для двух нейтринных моделей. При расчете выхода электронных нейтрино в модели 3+1 следует учитывать то, что элементы матрицы U_1, U_2, U_3 должны быть поправлены из-за введения нового угла смешивания. При этом должны быть учтены также ошибки, вновь вводимого угла смешивания. Можно видеть, что при переходе от рассмотрения задачи в рамках трех нейтринной модели к модели 3+1 значительно увеличивается неточность оценки. На рис. 7 приведены оценки ($\pm 1\sigma$) для смешивания в вакууме для варианта 3-х нейтрино и 4-х нейтрино в соответствии с формулой

$$P_{ee} = \sum_{k=1}^n U_{ek}^4.$$

Аналогичный расчет был сделан для высокоэнергетичной части спектра (для борных нейтрино), полагая, что эффект MSW полностью реализуется. На рис. 7 представлены два расчета: с линейным и квадратичным сложением ошибок. Поскольку статистические ошибки складываются квадратично, а систематические ошибки складываются линейно, мы приводим два крайних случая для сравнения, так как строгое разделение на вклад тех и других ошибок элементов матрицы затруднительно. Для 3-х нейтринной модели и для 4-х нейтринной модели имеем следующие критерии значимости для экспериментальных результатов в разных моделях. При квадратичном сложении ошибок имеем $GoF_{3\nu} = 0.895$ и $GoF_{4\nu} = 0.09$, то есть достоверности согласия с гипотезой составляют 0.13σ и 1.67σ соответственно. Такое различие еще не позволяет достоверно отдать

предпочтение ни одной из гипотез. В случае линейного сложения ошибок $GoF_{3\nu} = 0.9$ и $GoF_{4\nu} = 0.33$ и соответствующий уровень согласия 0.12σ и 0.43σ . В данном случае различие и того меньше, поэтому тем более получить убедительное различие между моделями не представляется возможным. Ограничения на $\sin^2 2\theta_{14}$, полученные в работе [18] выходят за пределы имеющейся экспериментальной точности матрицы смешивания и точности нейтринных экспериментов. Заявленное противоречие между экспериментами в сильной мере опирается на ССМ, однако солнечные модели еще содержат значительные неопределенности, тогда как прямые измерения потоков нейтрино от реакторов или радиоактивных источников в меньшей степени опираются на расчеты. Данное противоречие, скорее указывает на необходимость пересмотра ССМ, если результат Нейтрино-4+BEST+ГА подтвердится.

4. СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ НЕЙТРИНО-4 С РЕЗУЛЬТАТАМИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ PROSPECT, STEREO, DANSS И NEOS

Сравнение с более ранними результатами других реакторных нейтринных экспериментов DANSS [21], NEOS+RENO [22], PROSPECT [23] и STEREO [24] можно найти в работе [11]. Иллюстрация сравнения с реакторными экспериментами представлена на рис. 8 слева. Эксперименты DANSS и NEOS на АЭС имеют существенно меньшую чувствительность к большим значениям параметра $\Delta m_{14}^2 > 3\text{эВ}^2$ из-за больших размеров активной зоны реактора 3–4 метра. Для осцилляций с периодом 1.4 м (для средней энергии антинейтрино 4 МэВ при $\Delta m_{14}^2 \sim 7\text{эВ}^2$) происходит усреднение эффекта уже в пределах активной зоны реактора. Поэтому области ограничений DANSS и NEOS с 95% CL на рис. 8 (слева) не доходят до значений $\Delta m_{14}^2 \geq 7\text{эВ}^2$, а для $\Delta m_{14}^2 > 5\text{эВ}^2$, закрывая лишь большие значения $\sin^2 2\theta_{14} \geq 0.5$.

Результат эксперимента PROSPECT [23] не вполне согласуется результатом Нейтрино-4 — область 7.3эВ^2 с уровнем достоверности $\sim 1\sigma$ Нейтрино-4 накладывается на область ограничений с уровнем достоверности 95% PROSPECT. Тогда как контуры ограничений на параметры осцилляций, полученные в STEREO [24] достаточно близки к областям допустимых значений параметров Нейтрино-4 и лучший фит эксперимента STEREO находится в области результата эксперимента Нейтрино-4. Особенно важно, что в эксперименте Нейтрино-4 мы наблюдаем осцилля-

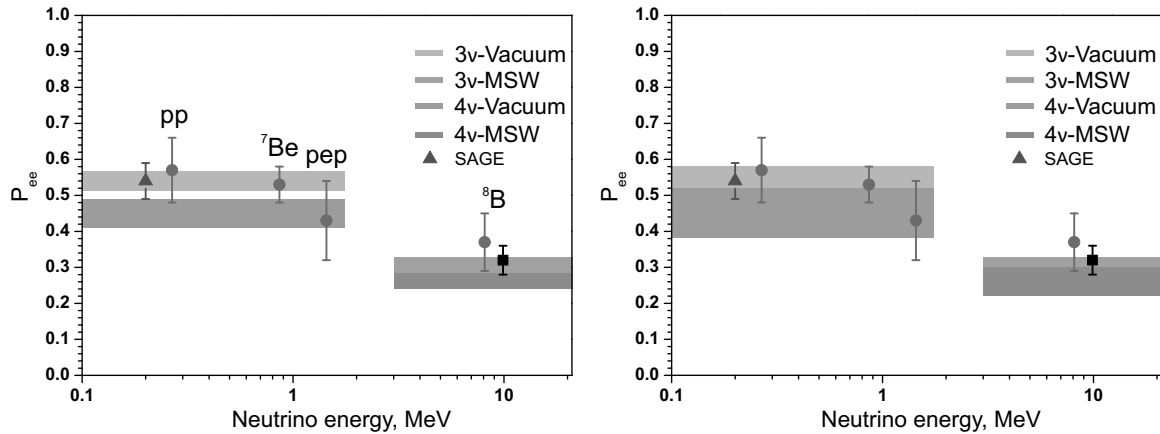


Рис. 7. Представлены два расчета с линейным и квадратичным сложением ошибок элементов матрицы смешивания для модели 3-х нейтрино и модели 4-х нейтрино. На левом рисунке все ошибки сложены квадратично. На правом рисунке все ошибки сложены линейно. Данные по эксперименту SAGE взяты из [18]

ционный процесс непосредственно в измерениях. Возможно, при большей чувствительности в эксперименте STEREO так же мог бы наблюдаться эффект осцилляций с параметрами близкими к $\Delta m_{14}^2 \sim 7\text{эВ}^2$, $\sin^2 2\theta_{14} \sim 0.3$. Эксперимент Нейтрино-4 использует значительно больший диапазон расстояний, чем STEREO и PROSPECT (рис. 8 справа) [12], что позволяет наблюдать процесс осцилляций непосредственно в измерениях, используя метод когерентного сложения результатов измерений с одинаковой фазой.

В докладе [25] опубликованы сообщения о том, что новые результаты эксперимента STEREO исключают область 1σ эксперимента Нейтрино-4 с достоверностью $> 3\sigma$. Мы считаем, что эксперименты STEREO, PROSPECT для корректного сравнения собственных результатов с результатами эксперимента Нейтрино-4 должны представить данные в виде зависимости L/E . Характерный период осцилляций составляет 1.5 метра, и поэтому на расстоянии 9 метров эффект может быть выявлен в результате анализа зависимости от отношения L/E . Только тогда можно обсуждать закрытие результата эксперимента Нейтрино-4.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ KATRIN И GERDA

Теперь следует установить ограничение сверху на Δm_{14}^2 из экспериментов KATRIN и GERDA. На рис. 9 закрашена область параметров стерильного нейтрино, определяемая экспериментами Троицк,

KATRIN, BEST и DANSS, внутри которого находится результат эксперимента Нейтрино-4:

$$\Delta m_{14}^2 = (7.30 \pm 0.13_{st} \pm 1.16_{syst})\text{эВ}^2, \\ \sin^2 2\theta_{14} = 0.36 \pm 0.12.$$

Красный эллипс указывает уровень достоверности 95% в эксперименте Нейтрино-4. Результат эксперимента KATRIN [26, 27] не исключает области Нейтрино-4 для $\sin^2 2\theta_{14} \leq 0.4$ [26]. Данные по ограничениям на параметры осцилляций на рис. 9, в том числе ограничения, относящиеся к следствиям из результатов экспериментов по двойному безнейтринному бета-распаду, взяты из [26]. Особого внимания требует эксперимент GERDA [28], так как он направлен на поиск массы нейтрино майорановского типа. В настоящее время предел массы Майорана, полученный в эксперименте GERDA для нормальной иерархии масс, на 1.6 стандартных отклонений меньше, чем предсказание массы Майорана, полученное в результате эксперимента Нейтрино-4. Если в будущем предел майорановской массы эксперимента по двойному бета-распаду будет понижен и результат эксперимента Нейтрино-4 подтвердится, это закроет гипотезу о легком майорановском нейтрино.

6. СООТНОШЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВЕРОЯТНОСТЕЙ ОСЦИЛЛЯЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В МОДЕЛИ НЕЙТРИНО 3 + 1

Обсуждение нейтринных экспериментов на ускорителях в контексте результата Нейтрино-4 требует краткого описания модели нейтрино 3+1.

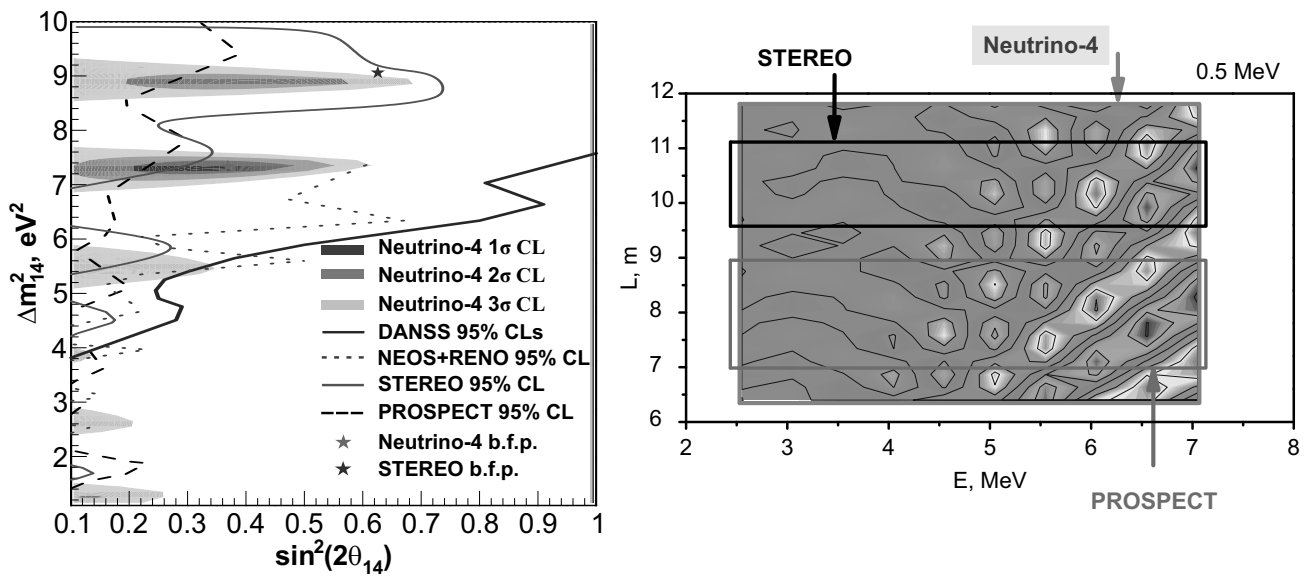


Рис. 8. Слева — сравнение чувствительности экспериментов в области $0.1 < \sin^2 2\theta_{14} < 1$ и $1 < \Delta m^2_{14} < 10 \text{ эВ}^2$: Neutrino-4, STEREO, PROSPECT, DANSS и NEOS. Справа — сравнение областей (L, E) в измерениях для экспериментов: Neutrino-4, STEREO и PROSPECT

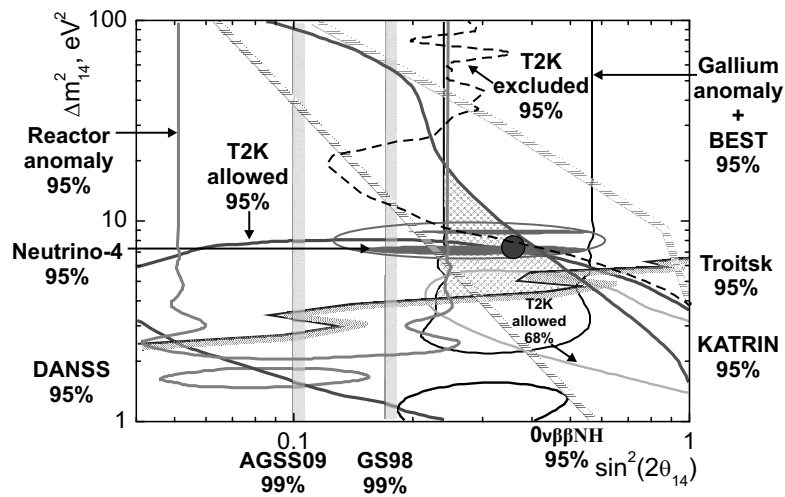


Рис. 9. Сравнение результатов эксперимента Нейтрино-4 с результатами экспериментов KATRIN и GERDA. Ограничения взяты из работ [26] и [29]

$$\begin{bmatrix} \nu_e \\ \nu_\mu \\ \nu_\tau \\ \nu_s \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} U_{e1} & U_{e2} & U_{e3} & U_{e4} \\ U_{\mu 1} & U_{\mu 2} & U_{\mu 3} & U_{\mu 4} \\ U_{\tau 1} & U_{\tau 2} & U_{\tau 3} & U_{\tau 4} \\ U_{s1} & U_{s2} & U_{s3} & U_{s4} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \nu_1 \\ \nu_2 \\ \nu_3 \\ \nu_4 \end{bmatrix} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} |U_{e4}|^2 &= \sin^2(\theta_{14}) \\ |U_{\mu 4}|^2 &= \sin^2(\theta_{24}) \cos^2(\theta_{14}) \\ |U_{\tau 4}|^2 &= \sin^2(\theta_{34}) \cos^2(\theta_{24}) \cos^2(\theta_{14}) \end{aligned} \quad (5)$$

$$P_{\nu_e \nu_e} = 1 - 4 |U_{e4}|^2 (1 - |U_{e4}|^2) \sin^2 \left(\frac{\Delta m_{14}^2 L}{4E_{\nu_e}} \right) = 1 - \sin^2(2\theta_{ee}) \sin^2 \left(\frac{\Delta m_{14}^2 L}{4E_{\nu_e}} \right), \quad (6)$$

$$P_{\nu_\mu \nu_\mu} = 1 - 4 |U_{\mu 4}|^2 (1 - |U_{\mu 4}|^2) \sin^2 \left(\frac{\Delta m_{14}^2 L}{4E_{\nu_\mu}} \right) = 1 - \sin^2(2\theta_{\mu\mu}) \sin^2 \left(\frac{\Delta m_{14}^2 L}{4E_{\nu_\mu}} \right), \quad (7)$$

$$P_{\nu_\mu \nu_e} = 4 |U_{e4}|^2 |U_{\mu 4}|^2 \sin^2 \left(\frac{\Delta m_{14}^2 L}{4E_{\nu_e}} \right) = \sin^2(2\theta_{\mu e}) \sin^2 \left(\frac{\Delta m_{14}^2 L}{4E_{\nu_e}} \right). \quad (8)$$

Видно, что если углы смешивания малы, то новые матричные элементы $U_{e4}, U_{\mu 4}, U_{\tau 4}$ могут быть определены путем измерения амплитуд смешивания. Вероятности различных осцилляционных процессов перечислены в выражениях (6)–(8). Уравнение (6) представляет собой вероятность исчезновения электронного нейтрино из-за осцилляций в стерильное состояние. Уравнение (7) представляет собой вероятность исчезновения мюонного нейтрино из-за осцилляций в стерильное состояние. Уравнение (8) представляет собой вероятность осцилляции мюонного нейтрино в электронное нейтрино через стерильное состояние. Амплитуды колебаний в этих процессах равны:

$$\sin^2(2\theta_{ee}) \equiv \sin^2(2\theta_{14}), \quad (9)$$

$$\sin^2(2\theta_{\mu\mu}) = 4 \sin^2(\theta_{24}) \cos^2(\theta_{14}) \times (1 - \sin^2(\theta_{24}) \cos^2(\theta_{14})) \approx \sin^2(2\theta_{24}), \quad (10)$$

$$\sin^2(2\theta_{\mu e}) = 4 \sin^2(\theta_{14}) \sin^2(\theta_{24}) \cos^2(\theta_{14}) \approx \frac{1}{4} \sin^2(2\theta_{14}) \sin^2(2\theta_{24}). \quad (11)$$

Относительно небольшие значения углов смешения позволяют упростить выражения без значительной потери точности. Новые параметры в упрощенных выражениях (квадрат синуса углов смешения) могут быть непосредственно измерены в экспериментах. Перечисленные выше соотношения параметров позволяют сравнивать результаты различных типов осцилляционных экспериментов. В

модели нейтрино 3+1 с одним стерильным нейтрино длина осцилляции должна быть одинаковой для всех процессов и определяться параметром Δm_{14}^2 . Также амплитуды осцилляций электронного и мюонного нейтрино в процессах исчезновения определяют амплитуду появления электронных нейтрино в потоке мюонных нейтрино $\sin^2(2\theta_{\mu e}) \approx \frac{1}{4} \sin^2(2\theta_{14}) \sin^2(2\theta_{24})$. Это выражение очень важно для проверки справедливости модели нейтрино 3 + 1. Оно имеет довольно простую интерпретацию. Появление электронных нейтрино в потоке мюонных нейтрино является процессом второго порядка, который можно рассматривать как осцилляцию мюонного нейтрино в стерильное состояние и последующую осцилляцию стерильного нейтрино в электронное нейтрино. Эксперименты, в которых наблюдаются эффекты, указывающие на переход в стерильное состояние в потоке электронных нейтрино, — это Нейтрино-4, РАА и ГА. Эффекты, которые можно интерпретировать как осцилляцию в стерильное состояние в потоке мюонных нейтрино, наблюдались в эксперименте IceCube [30,31], к сожалению, при относительно низком уровне достоверности. Достаточно строгие ограничения на $\sin^2(2\theta_{24})$ представлены в работе [32] на основе всех известных работ по измерению эффекта исчезновения в мюонном секторе. И, наконец, эксперименты, которые утверждали, что наблюдают появление электронных нейтрино в потоке мюонных нейтрино — это MiniBooNE [3] и LSND [2].

7. СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ NEUTRINO-4 С РЕЗУЛЬТАТАМИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ICECUBE, MINIBOONE И LSND

Для проверки соотношения

$$\sin^2(2\theta_{\mu e}) \approx \frac{1}{4} \sin^2(2\theta_{14}) \sin^2(2\theta_{24})$$

необходимо, кроме данных для $\sin^2(2\theta_{14})$, иметь информацию о $\sin^2(2\theta_{24})$. Детальный анализ экспериментальных данных для $\sin^2(2\theta_{24})$ представлен на рис. 10, взятом из работы [30] эксперимента IceCube, где кроме результатов самого эксперимента представлены ограничения из целого ряда других экспериментов. Красная линия на этом рисунке проведена нами как огибающая пределов всех экспериментов при 99% CL. Она исключает лучший фит, но не опровергает результат эксперимента IceCube из-за большого диапазона ошибок эксперимента. Данные ограничения являются достаточно консервативными. Дело в том, что объединение результатов двух

Таблица 1. Оценка эффективной массы электронного нейтрино

	Нейтрино-4	KATRIN
Эффективная масса и квадрат массы $m_{\nu_e}^{\text{eff}}, (m_{\nu_e}^{\text{eff}})^2$	$m_{4\nu_e}^{\text{eff}} = (0.86 \pm 0.21)\text{эВ}$ $(m_{4\nu_e}^{\text{eff}})^2 = (0.73 \pm 0.29)\text{эВ}^2$	$m_{3\nu_e}^{\text{eff}} \leq 0.8\text{эВ}(90\%)$ $(m_{3\nu_e}^{\text{eff}})^2 = (0.26 \pm 0.34)\text{эВ}^2$

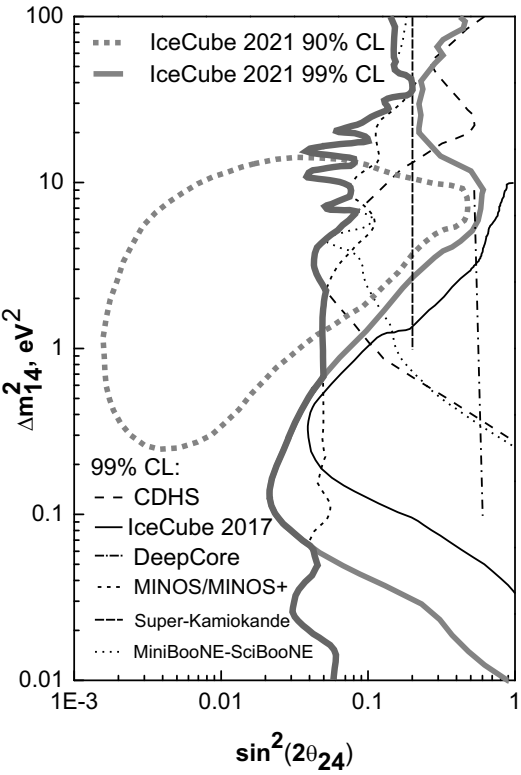


Рис. 10. Представлены результаты эксперимента IceCube из работы [30], где кроме результатов самого эксперимента представлены ограничения из целого ряда других экспериментов

экспериментов с одинаковой систематикой может и не дать увеличение уровня достоверности, если ошибки доминированы систематикой. В работе [32] приводится ограничение, полученной в результате совместного анализа, приведенных на рисунке экспериментов, но, рассматривая объединение ограничений, мы будем использовать более консервативный подход.

Для получения ограничений на

$$\sin^2(2\theta_{\mu e}) \approx \frac{1}{4} \sin^2(2\theta_{14}) \sin^2(2\theta_{24})$$

были использованы ограничения сверху на $\sin^2(2\theta_{24})$ для $\Delta m_{14}^2 = 1 \div 10\text{эВ}^2$, о которых сказано выше, и ограничения из Нейтрино-4 на

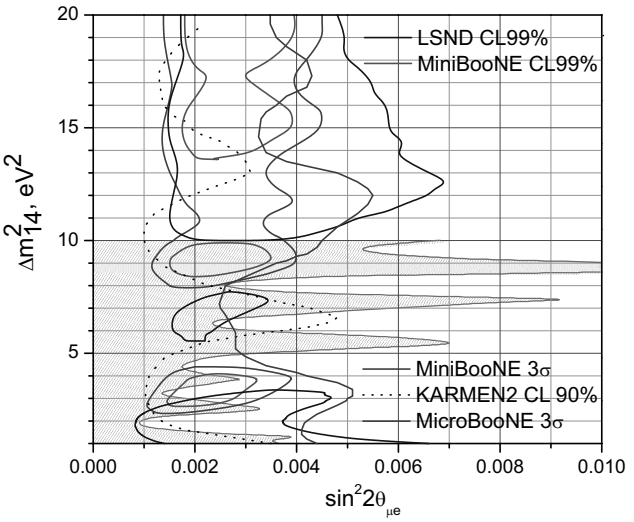


Рис. 11. Представлен предел на $\sin^2(2\theta_{\mu e})$ (красная линия) в результате совместного использования ограничений на $\sin^2(2\theta_{24})$ (красная линия на плоскости $\sin^2(2\theta_{24}), \Delta m_{14}^2$ на рис. 10) и ограничений на $\sin^2(2\theta_{14})$ для $\Delta m_{14}^2 = 1 \dots 10\text{эВ}^2$ из эксперимента Нейтрино-4, применяя соотношение $\sin^2(2\theta_{\mu e}) \approx \frac{1}{4} \sin^2(2\theta_{14}) \sin^2(2\theta_{24})$. Красная штриховка — это область ограничений на Δm_{14}^2 на уровне 99%. Данные для рисунка для сравнения взяты из работ [3] и [33]

$\sin^2(2\theta_{14})$ для того же диапазона значений Δm_{14}^2 . Ограничение на уровне 99%CL произведения

$$\frac{1}{4} \sin^2(2\theta_{14}) \sin^2(2\theta_{24})$$

представлено на рис. 11 в линейном масштабе (красная линия — ограничения с CL 99%, заштрихованная красным область — допустимые значения), на котором также отмечены результаты MiniBooNE (зеленая и фиолетовая области), LSND — серая линия, KARMEN2 с 90% CL (данные взяты из [3]) и MicroBooNE с CL 3σ — синяя линия (данные взяты из [33]). В заштрихованную область, ограниченную красной линией и пределами на Δm_{14}^2 , попадают контуры областей с достоверностью $\sim 3\sigma$, полученные в экспериментах LSND, MiniBooNE и не противоречат текущему результату MicroBooNE на этом же уровне достоверности. Таким образом, можно за-

ключить что, на уровне контуров с достоверностью 3σ есть пересечения, и таким образом, возможность согласования экспериментальных результатов экспериментов: Нейтрино-4, BEST и ГА, MiniBooNE, LSND, IceCube в рамках нейтринной модели $3+1$ полностью не закрыта. Сравнение экспериментальных данных MiniBooNE, LSND и Нейтрино4 представлен на рис. 12.

К сожалению, экспериментальной точности при $L/E < 1$ пока недостаточно, чтобы наблюдать осцилляционную зависимость, похожую на осцилляционную зависимость из эксперимента Нейтрино-4.

8. ПРОГНОЗ ЭФФЕКТИВНОЙ МАССЫ ЭЛЕКТРОННОГО НЕЙТРИНО, ПОЛУЧЕННЫЙ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЭКСПЕРИМЕНТА НЕЙТРИНО-4, И СРАВНЕНИЕ С РЕЗУЛЬТАТАМИ ИЗМЕРЕНИЯ МАССЫ НЕЙТРИНО В ЭКСПЕРИМЕНТЕ KATRIN

Параметры осцилляций, полученные в эксперименте Нейтрино-4, могут быть применены для оценки эффективной массы электронного нейтрино в модели нейтрино $3+1$, используя известное соотношение [1, 34]:

$$m_{\nu_e}^{\text{eff}} = \sqrt{\sum m_i^2 |U_{ei}|^2}, \quad \sin^2 2\theta_{14} \approx 4 |U_{ei}|^2. \quad (12)$$

Сумма масс нейтрино

$$\sum m_i = m_1 + m_2 + m_3$$

ограничена результатами космологических исследований значением $0.087 \div 0.54 \text{ эВ}$ при 95% CL [1]. Поэтому при $m_1^2, m_2^2, m_3^2 \ll m_4^2$, эффективную массу электронного нейтрино можно рассчитать с помощью уравнения

$$m_{\nu_e}^{\text{eff}} \approx \sqrt{m_4^2 |U_{ei}|^2} \approx \frac{1}{2} \sqrt{m_4^2 \sin^2 2\theta_{14}} \quad (13)$$

Масса стерильного нейтрино может быть оценена как: $m_4 = (2.70 \pm 0.22) \text{ эВ}$. Используя значения $\sin^2 2\theta_{14} = 0.36 \pm 0.12$ и $\Delta m_{14}^2 = (7.3 \pm 1.17) \text{ эВ}^2$, можно получить оценку массы электронного нейтрино:

$$m_{4\nu_e}^{\text{eff}} = (0.86 \pm 0.21) \text{ эВ} \quad (14)$$

Эксперимент KATRIN направлен на прямое измерение массы нейтрино при помощи процесса

$$T \rightarrow {}^3\text{He} + e^- + \bar{\nu}_e,$$

возле порога 18.6 кэВ. Квадрат эффективной массы электронного нейтрино, полученный коллаборацией KATRIN — $m_{3\nu_e}^2 = (0.26 \pm 0.34) \text{ эВ}^2$, а верхний предел $m_{3\nu_e}^{\text{eff}} \leq 0.8 \text{ эВ С.Л.90\%}$ [27]. Этот результат получен в рамках 3х нейтринной модели с унитарной 3×3 -матрицей PMNS, поэтому этот результат не может быть напрямую сопоставлен результату, полученному при анализе данных Нейтрино-4.

Оценки в рамках модели $3+1$ в предположении $m_1^2, m_2^2, m_3^2 \ll m_4^2$ представлены в таблице в столбце «Neutrino-4», а в столбце «KATRIN» представлены результаты анализа в рамках гипотезы 3х нейтрино, без учета стерильного состояния. В принципе, экспериментальные данные KATRIN могут быть использованы для анализа в рамках модели $3+1$, используя параметры четвертого нейтрино, полученные в экспериментах Нейтрино-4 $\sin^2 2\theta_{14} = 0.36 \pm 0.12$ и $\Delta m_{14}^2 = (7.3 \pm 1.17) \text{ эВ}^2$, для получения оценки на массы $m_{1,2,3}^2$.

Мы провели расчет вклада от стерильного нейтрино в дифференциальный спектр бета распада трития, используя параметры $\sin^2 2\theta_{14} \approx 0.36$ и $\Delta m_{14}^2 \approx 7.3 \text{ эВ}^2$. Этот вклад исключительно мал, поэтому для его демонстрации на рис. 13 использован логарифмический масштаб. Именно эту малую поправку нужно вносить в экспериментальные данные эксперимента KATRIN, чтобы извлечь оценку на квадрат масс $m_{1,2,3}^2$.

9. СРАВНЕНИЕ С ОГРАНИЧЕНИЯМИ НА МАССУ НЕЙТРИНО ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ПОИСКУ ДВОЙНОГО БЕЗНЕЙТРИННОГО БЕТА-РАСПАДА

Теперь рассмотрим оценку на эффективную майорановскую массу электронного нейтрино. Эффективная майорановская масса электронного нейтрино является параметром при анализе экспериментов по двойному β -распаду и определяется соотношением

$$m_{ee} = \left| \sum_i m_i U_{ei}^2 \right| = \begin{cases} \left| m_0 c_{12}^2 c_{13}^2 + \sqrt{\Delta m_{21}^2 + m_0^2 s_{12}^2 c_{13}^2} e^{2i(\eta_2 - \eta_1)} + \sqrt{\Delta m_{32}^2 + \Delta m_{21}^2 + m_0^2 s_{13}^2} e^{-2i(\delta_{CP} + \eta_1)} \right| \text{in NO,} \\ \left| m_0 s_{13}^2 + \sqrt{m_0^2 - \Delta m_{32}^2} s_{12}^2 c_{13}^2 e^{2i(\eta_2 + \delta_{CP})} + \sqrt{m_0^2 - \Delta m_{32}^2 - \Delta m_{21}^2} c_{12}^2 c_{13}^2 e^{2i(\delta_{CP} + \eta_1)} \right| \text{in IO.} \end{cases} \quad (15)$$

в зависимости от прямой или обратной иерархии масс. Однако, при больших значениях Δm_{14}^2 эта формула значительно упрощается до $m(0\nu\beta\beta) \approx m_4 U_{14}^2$. Количественное значение получается равным $m(0\nu\beta\beta) = (0.27 \pm 0.12)\text{эВ}$. Самым строгим ограничением на массу майорановского нейтрино является результат эксперимента GERDA [28]. Этот эксперимент направлен на измерение периода полураспада изотопа, который является функцией массы майорановского нейтрино в модели с без нейтринным двойным бета-распадом. Нижний 90% CL предел полураспада изотопа ^{76}Ge : $T_{1/2}^{0\nu} > 1.8 \times 10^{26}$ лет соответствует нижнему пределу на майорановскую массу нейтрино: $m(0\nu\beta\beta) < [79 - 180]\text{мэВ}$ на уровне 90% CL.

Значение, полученное с параметрами осцилляций Нейтрино-4, составляет $m(0\nu\beta\beta) = (0.27 \pm 0.12)\text{эВ}$. Различие между наименьшим значением ограничения на массу из эксперимента GERDA и оценка, полученная на основе результатов Нейтрино-4, различаются в 3 раза. Если в будущем предел майорановской массы эксперимента по двойному бета-распаду будет понижен, а результат Нейтрино-4 и ГА с BEST подтвердится, то это может закрыть гипотезу о том, что нейтрино является частицей майорановского типа.

10. КОСМОЛОГИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ НЕЙТРИНО-4

Сумма масс нейтрино

$$\sum m_i = m_1 + m_2 + m_3$$

ограничена результатами космологических исследований значением $0.087 \div 0.54 \text{ эВ}$ с 95% CL (данные из

таблицы 26.2 в [1]). Введение еще одного нейтрино с массой 2.7 эВ вызывает очевидные противоречия с этими ограничениями. Кроме того, имеется оценка [20] на вклад не входивших в термальное равновесие с первичной плазмой стерильных нейтрино в плотность энергии Вселенной:

$$\Omega_{\nu_s} \approx 0.2 \left(\frac{\sin^2 2\theta_\alpha}{10^{-4}} \right)^2 \left(\frac{m_\nu}{1\text{keV}} \right)^2.$$

Стерильные нейтрино с массой $m_\nu > 1\text{кэВ}$ и малым углом смешивания $\theta \leq 10^{-4}$ могут обсуждаться как кандидаты на темную материю. Более подробное рассмотрение этого вопроса содержится в [35].

11. МАТРИЦА PMNS В МОДЕЛИ НЕЙТРИНО 3+1

Собранный в ходе данного анализа материал позволяет перейти к попытке построения матрицы PMNS в модели нейтрино 3+1 без учета фазы CP-нарушения, то есть матрицы модулей элементов матрицы PMNS. В предположении, что эксперимент Нейтрино-4 дал верный результат по $\Delta m_{14}^2 \approx 7.3\text{эВ}^2$, для этого могут быть использованы следующие величины: 1) $\sin^2 2\theta_{14} = 0.36 \pm 0.12$ из эксперимента Нейтрино-4, 2) $\sin^2 2\theta_{24} = 0.027 \pm 0.014$, значение взято как срединное значение для $\Delta m_{14}^2 = 7.3\text{эВ}^2$ в интервале для $\sin^2 2\theta_{24}$ между ограничением, полученным экспериментом IceCube (синяя линия на рис.10 или [30], рис. 4), и самым сильным ограничением в этой области (короткий пунктир [30] рисунок 4 или красная линия на рис. 10), 3) $\sin^2 2\theta_{34} \leq 0.20$ (ограничение получено из рисунка 19 из работы [31]). Тогда PMNS матрица в модели нейтрино 3-х нейтрино:

$$U_{PMNS}^{(3)} = \begin{pmatrix} 0.824^{+0.007}_{-0.008} & 0.547^{+0.011}_{-0.003} & 0.147^{+0.003}_{-0.003} \\ 0.409^{+0.036}_{-0.060} & 0.634^{+0.022}_{-0.014} & 0.657^{+0.044}_{-0.014} \\ 0.392^{+0.025}_{-0.048} & 0.547^{+0.056}_{-0.048} & 0.740^{+0.012}_{-0.048} \end{pmatrix} \quad (16)$$

может быть модифицирована в матрицу модели 3+1:

$$U_{PMNS}^{(3+1)} = \begin{pmatrix} 0.778^{+0.024}_{-0.023} & 0.522^{+0.022}_{-0.021} & 0.147^{+0.005}_{-0.005} & 0.316^{+0.059}_{-0.059} \\ 0.472^{+0.030}_{-0.036} & 0.457^{+0.029}_{-0.037} & 0.709^{+0.016}_{-0.025} & 0.078^{+0.022}_{-0.022} \\ 0.272 \dots 0.330 & 0.678 \dots 0.708 & 0.614 \dots 0.657 & 0 \dots 0.211 \\ 0.212 \dots 0.282 & 0.047 \dots 0.208 & 0.108 \dots 0.256 & 0.892 \dots 0.946 \end{pmatrix} \quad (17)$$

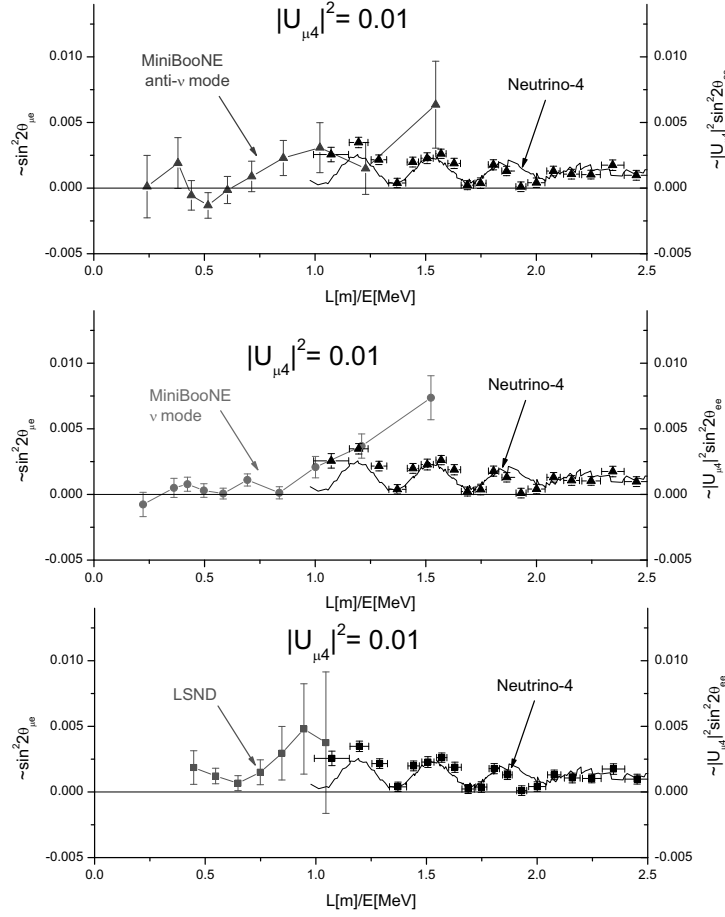


Рис. 12. Сравнение результатов эксперимента Нейтрино-4 с результатами экспериментов MiniBooNE и LSND [3] в предположении, что $\sin^2(2\theta_{24}) \sim 4 \cdot 10^{-2}$ при экспериментальном значении $\sin^2 2\theta_{14} = 0.36 \pm 0.12$

Используя эту матрицу модели 3+1 можно рассчитать эффективные массы нейтрино, взяв самую строгую космологическую оценку на $\sum m_i = 0.11 \text{ эВ}$, и $m_1 = m_2 = m_3 = 0.037 \pm 0.040 \text{ эВ}$. Ограничение на сумму масс взято из PDG [1], ошибка — исходя из полной неопределенности. И наконец, значение массы стерильного нейтрино: $m_4 = (2.70 \pm 0.22) \text{ эВ}$. Ниже мы представляем схему смешивания ароматов

активных нейтрино и стерильного нейтрино для прямой и обратной иерархии масс (рис. 14). Однако следует заметить, что в обоих случаях основной эффект иерархии масс обусловлен разницей масс стерильного нейтрино и нейтрино СМ. Можно видеть, что стерильное нейтрино обеспечивает эффективную массу электронного нейтрино, при действующих космологических ограничениях на m_1, m_2, m_3 .

$m_1 = (0.037 \pm 0.04) \text{ эВ}$	$m_{\nu_e}^{\text{eff}} = (0.86 \pm 0.21) \text{ эВ}$	$(m_{\nu_e}^{\text{eff}})^2 = (0.73 \pm 0.36) \text{ эВ}^2$	
$m_2 = (0.037 \pm 0.04) \text{ эВ}$	$m_{\nu_\mu}^{\text{eff}} = (0.21 \pm 0.07) \text{ эВ}$	$(m_{\nu_\mu}^{\text{eff}})^2 = (0.05 \pm 0.03) \text{ эВ}^2$	
$m_3 = (0.037 \pm 0.04) \text{ эВ}$	$m_{\nu_\tau}^{\text{eff}} = (0.037 \div 0.53) \text{ эВ}$	$(m_{\nu_\tau}^{\text{eff}})^2 = (0.0014 \div 0.27) \text{ эВ}^2$	(18)
$m_4 = (2.70 \pm 0.22) \text{ эВ}$	$m_{\nu_s}^{\text{eff}} = (2.51 \div 2.55) \text{ эВ}$	$(m_{\nu_s}^{\text{eff}})^2 = (6.26 \div 6.53) \text{ эВ}^2$	

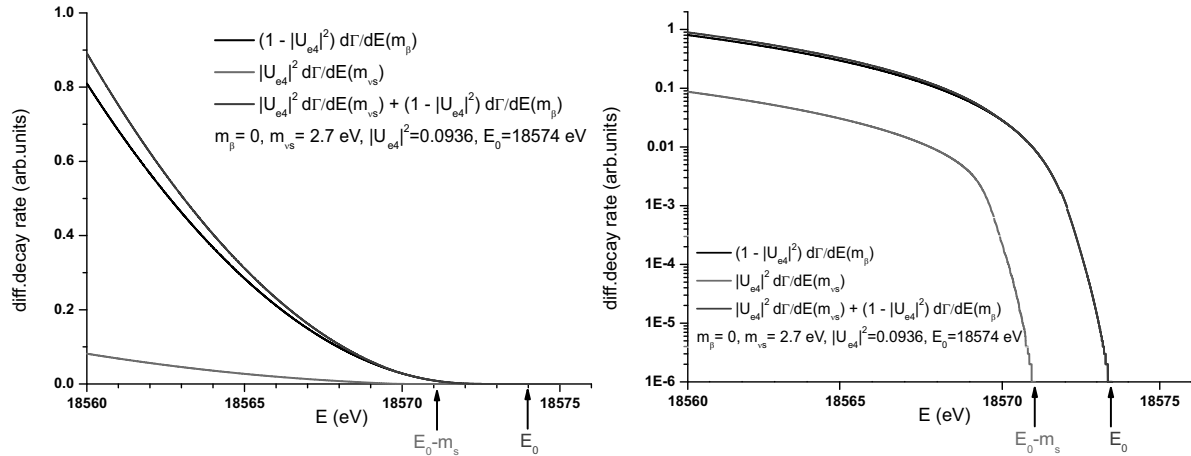


Рис. 13. Расчет дифференциального спектра электронов с учетом стерильного нейтрино с параметрами $\sin^2 2\theta_{14} \approx 0.36$ и $\Delta m_{14}^2 \approx 7.3 \text{ эВ}^2$, красная линия демонстрирует вклад стерильного нейтрино

12. ВЫВОДЫ ИЗ ПРЕДСТАВЛЕННОГО АНАЛИЗА

1. Результаты прямого эксперимента по поиску стерильного нейтрино — Нейтрино-4 указывает на существование стерильного нейтрино с параметрами осцилляций: $\Delta m_{14}^2 = (7.3 \pm 0.13_{st} \pm 1.16_{sys}) \text{ эВ}^2$, $\sin^2 2\theta_{14} = 0.36 \pm 0.12$. Значение параметров, соответствующих лучшему совместному фиту по результатам прямых экспериментов Нейтрино-4, SAGE, GALLEX, BEST $\Delta m_{14}^2 = 7.3 \text{ эВ}^2$, $\sin^2 2\theta_{14} = 0.38$, достоверность гипотезы осцилляций 5.8σ .

2. Область значений эффекта на арреанже в экспериментах MiniBooNE, LSND не исключена, но ограничена данными на disappearance мюонных нейтрино при использовании $\sin^2 2\theta_{14} = 0.36 \pm 0.12$ из эксперимента Нейтрино-4 и данными на $\Delta m_{14}^2 = (7.3 \pm 0.13_{st} \pm 1.16_{sys}) \text{ эВ}^2$ и эксперимента Нейтрино-4.

3. Параметры стерильного нейтрино $m_4 = (2.70 \pm 0.22) \text{ эВ}$ и $\sin^2 2\theta_{14} = 0.36 \pm 0.12$ позволяют сделать оценку эффективной массы электронного нейтрино: $m_{\nu_e}^{\text{eff}} = (0.86 \pm 0.21) \text{ эВ}$. Эксперимент KATRIN не видит стерильного нейтрино и делает ограничение на массу нейтрино в модели 3х нейтрино $m_{3\nu_e}^{\text{eff}} < 0.8 \text{ эВ}$ (CL 90%) поэтому прямое сравнение результатов не корректно.

4. Параметры четвертого нейтрино, полученные в эксперименте Нейтрино-4 должны быть использованы в эксперименте KATRIN в качестве

дополнительных параметров для определения m_1^2, m_2^2, m_3^2 .

5. Значение майорановской массы, рассчитанное с параметрами осцилляций Нейтрино-4, составляет $m(0\nu\beta\beta) = (0.27 \pm 0.12) \text{ эВ}$, что в три раза превышает лучший предел, заявленный экспериментом GERDA. Если в будущем предел майорановской массы эксперимента по двойному бета-распаду будет понижен, а результат Нейтрино-4 и ГА и BEST подтвердятся, то это поднимет вопрос о том, что нейтрино является частицей майорановского типа.

6. Эксперименты STEREO, PROSPECT для корректного сравнения собственных результатов с результатами эксперимента Нейтрино-4 должны представить данные в виде зависимости L/E. Только тогда можно обсуждать закрытие или подтверждение результата эксперимента Нейтрино-4.

13. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ИЗМЕРЕНИЮ ПАРАМЕТРОВ СТЕРИЛЬНОГО НЕЙТРИНО

Прежде всего, практически все обсуждавшиеся выше эксперименты будут продолжаться. Здесь мы хотим обратить внимание на эксперименты, в которых будет существенно увеличена точность измерений.

1. На установке ICARUS в FermiLab Карло Руббиа планирует эксперименты с высокой точностью [36]. Эксперименты в первую очередь будут

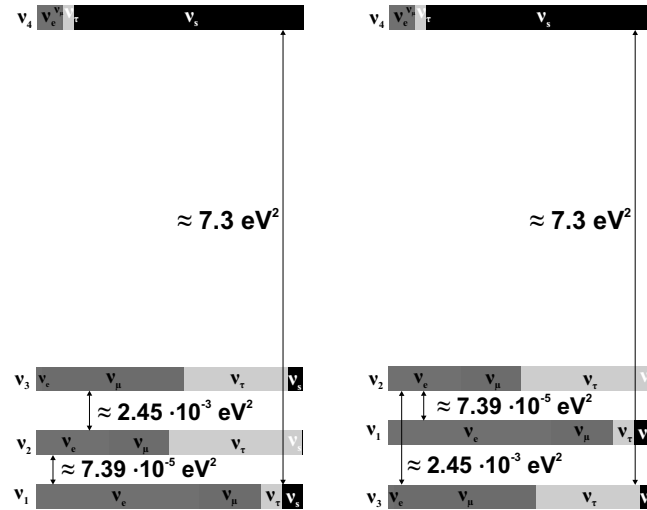


Рис. 14. Схема смешивания ароматов активных нейтрино и стерильного нейтрино для прямой и обратной иерархии масс

посвящены следующим четырем задачам:

- (i) Обнаружение исчезновения мюонных нейтрино.
- (ii) Обнаружение исчезновения электронных нейтрино.
- (iii) Обнаружение появления сигнала электронных нейтрино в пучке мюонных нейтрино.
- (iv) Подтверждение эффективных масс стерильного нейтрино.

Таким образом, это полная программа решения проблемы стерильного нейтрино. Работы в ходе реализации.

2. Коллаборация Нейтрино-4 планирует усовершенствовать существующую экспериментальную установку, а также создать вторую нейтринную лабораторию на реакторе СМ-3, которая будет оснащена детектором в три раза более высокой чувствительности [37]. Работы в ходе реализации.

Благодарности. Авторы признательны коллегам ПИЯФ НИЦ КИ и ИЯИ РАН за полезные обсуждения на семинарах. Коллаборация Нейтрино-4 выражают благодарность Карло Руббиа за привлечение внимания к результатам нашего эксперимента.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект No 20-12-00079).

ЛИТЕРАТУРА

1. R. L. Workman et al., Particle Data Group, Progress of Theoretical and
- Experimental Physics, **2022**, 083C01 (2022). <https://doi.org/10.1093/ptep/ptac097>

2. A. Aguilar et al., LSND Collaboration, Phys. Rev. D **64**, 112007 (2001); [hep-ex/0104049]; <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.64.112007>
3. A. A. Aguilar-Arevalo et al., MiniBooNE Collaboration, Phys. Rev. Lett. **121**, 221801 (2018); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.221801>
4. G. Mention, M. Fechner, T. Lasserre, T. Mueller, D. Lhuillier, M. Cribier et al., The Reactor Antineutrino Anomaly, Phys. Rev. D **83**, 073006 (2011); <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.83.073006>
5. C. Giunti and T. Lasserre, eV-scale Sterile Neutrinos, Annual Review of Nuclear and Particle Science, **69**, 163 (2019); <https://doi.org/10.1146/annurev-nucl-101918-023755>
6. W. Hampel et al., GALLEX Collaboration, Phys. Lett. B **420**, 114 (1998); [https://doi.org/10.1016/S0370-2693\(97\)01562-1](https://doi.org/10.1016/S0370-2693(97)01562-1)
7. J. Abdurashitov et al., SAGE Collaboration, Phys. Rev. C **59**, 2246 (1999); <https://doi.org/10.1103/PhysRevC.59.2246>
8. V. Barinov, B. Cleveland, V. Gavrin, D. Gorbunov, and T. Ibragimova, Phys. Rev. D **97**, 073001 (2018); <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.97.073001>
9. S. Gariazzo, P. F. de Salas, and S. Pastor, JCAP **07**, 014 (2019).

10. B. Dasgupta and J. Kopp, Phys. Rev. Lett. **112**, 031803 (2014).
11. A. Serebrov and R. Samoilov, JETP Lett **112** 4, 199 (2020); <https://doi.org/10.1134/S0021364020160122>
12. A. P. Serebrov et al., Neutrino-4 Collaboration, Phys. Rev. D **104**, 032003; <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.104.032003>
13. V. V. Barinov et al., BEST Collaboration, Phys. Rev. C **105**, 065502 (2022); <https://doi.org/10.1103/PhysRevC.105.065502>
14. V. Barinov, V. Gavrin, V. Gorbachev, D. Gorbunov, and T. Ibragimova, Phys. Rev. D **99**, 111702 (2019); <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.99.111702>
15. V. Barinov and D. Gorbunov, Phys. Rev. D **105**, L051703 (2022); <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.105.L051703>
16. K. N. Abazajian et. al., *Light Sterile Neutrinos: A White Paper*, arXiv:1204.5379v1
17. C. Giunti, Y. F. Li, C. A. Ternes, and Z. Xin, Phys. Lett. B **829**, 137054 (2022).
18. K. Goldhagen, M. Maltoni, S. Reichard, and Thomas Schwetz, Eur. Phys. J. C **82**, 116 (2022); <https://doi.org/10.1140/epjc/s10052-022-10052-2>
19. F. P. An et al., PROSPECT, Daya Bay collaborations, Phys. Rev. Lett. **128**, 081801 (2022); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.128.081801>
20. D. S. Gorbunov, V. A. Rubakov, *Introduction to the Theory of the Early Universe: Hot Big Bang Theory*, 2nd edition, New Jersey: World Scientific (2017); <https://doi.org/10.1142/7874>
21. I. Alekseev et. al., DANSS Collaboration, Phys. Lett. B **787**, 56 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.physletb.2018.10.038>.
22. Z. Atif et al., The RENO and NEOS Collaborations, *Search for Sterile Neutrino Oscillation Using RENO and NEOS Data*, Phys. Rev. D **105**, L111101 (2022); <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.105.L111101>
23. M. Andriamirado et. al., PROSPECT Collaboration, Phys. Rev. D **103**, 032001 (2021); <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.103.032001>
24. H. Almazán et. al., STEREO Collaboration, Phys. Rev. D **102**, 052002 (2020); <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.102.052002>
25. M. Licciardi, *Experimental results with reactors*, The XXX International Conference on Neutrino Physics and Astrophysics (Neutrino 2022), https://indico.kps.or.kr/event/30/contributions/850/attachments/143/309/Slide_Matthieu%20Licciardi.pdf
26. M. Aker et al., KATRIN Collaboration, Phys. Rev. Lett. **126**, 091803 (2021); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.126.091803>
27. M. Aker et al., The KATRIN Collaboration, Nat. Phys. **18**, 160–166 (2022); <https://doi.org/10.1038/s41567-021-01463-1>
28. M. Agostini et al., GERDA Collaboration, Phys. Rev. Lett. **125**, 252502 (2020); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.125.252502>
29. K. Abe et al., T2K Collaboration, Phys. Rev. D **91**, 051102(R) (2015); <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.91.051102>
30. M. G. Aartsen et al., IceCube Collaboration, Phys. Rev. Lett. **125**, 141801; <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.125.141801>
31. M. G. Aartsen et al., IceCube Collaboration, Phys. Rev. D **102**, 052009; <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.102.052009>
32. M. Dentler, Á. Hernández-Cabezudo, J. Kopp et al., J. High Energ. Phys. 2018, **10**, (2018).
33. C. A. Argüelles et al., Phys. Rev. Lett. **128**, 241802 (2022); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.128.241802>
34. S. Haystotz, P. F. de Salas, S. Gariazzo, M. Gerbino, M. Lattanzi, S. Vagnozzi, K. Freese, and S. Pastor, Phys. Rev. D **104**, 123524 (2021); <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.104.123524>
35. A. P. Serebrov, R. M. Samoilov, M. E. Chaikovskii, and O. M. Zherebtsov, JETP Letters **116**, 669 (2022); <https://doi.org/10.1134/S002136402260224X>
36. C. Rubbia, XIX International Workshop on Neutrino Telescopes, (Online - 18-26 February 2021); <https://agenda.infn.it/event/24250/timetable/#20210218.detailed>
37. R. Samoilov, Neutrino-4 Collaboration, LXX International Conference NUCLEUS — 2020. Nuclear Physics and Elementary Particle Physics; https://indico.cern.ch/event/839985/contributions/4060591/attachments/2124912/3577374/Samoilov_neutrino-4_nucleus.pdf

ANALYSIS OF THE PROCESS $e^+e^- \rightarrow H^0 A^0$ IN IHDM IN THE PRESENCE OF A LINEARLY POLARIZED LASER FIELD

M. Ouhammou^a, M. Ouali^{a}, S. Taj^a, R. Benbrik^b, B. Manaut^{a**}*

^a *Sultan Moulay Slimane University, Recherche Laboratory in Physics and Engineering Sciences
Beni Mellal, 23000, Morocco*

^b *University Cadi Ayyad, Polydisciplinary Faculty – Safi
46000, Safi, Morocco*

Received February 14, 2023,
revised version March 18, 2023
Accepted for publication March 22, 2023

We consider the process of neutral Higgs production from e^+e^- annihilation in Inert Higgs Doublet Model (IHDM) in the absence and presence of an external field. The latter is assumed to be a plane and monochromatic wave with linear polarization. In the theoretical framework, we present the analytic calculation of the lowest order differential cross section by using the scattering matrix approach and Dirac-Volkov formalism for charged incident particles. The total cross section is computed by performing a numerical integration of the differential cross section over the solid angle. The results obtained are analyzed and discussed for different centre of mass energies and laser parameters. We found that inserting a laser wave with linear polarization is a suitable mechanism to enhance the total cross-section of the process. Indeed, the probability of the process to occur increases with the presence of a linearly polarized laser field, especially with low frequency and high strength.

DOI: 10.31857/S0044451023070076
EDN:GEWPDD

1. INTRODUCTION

In 1917, the theoretical foundations of a laser field were established by Albert Einstein by introducing the concept of stimulated emission. This concept states that a photon can interact with an excited atom or molecule, and this causes the emission of another photon with the same properties such as phase, frequency, polarization and direction. However, the laser-matter interactions basis is theoretically well established from the atomic energy scale to high energy physics in both non-relativistic and relativistic regimes [1–4].

Recently, much interest is dedicated to the analysis of high-energy processes in the presence of an electromagnetic field. In [5–7], the process $e^+e^- \rightarrow \mu^+\mu^-$ is studied in the presence of a circularly polarized laser field by considering different laser geometries. The laser-assisted Higgs boson production is studied in the

presence of a laser wave in the standard model [8–10] and beyond [11–13]. In [11], we studied the pair production of neutral Higgs bosons in IHDM via e^+e^- collisions in the presence of an electromagnetic field. As a result, we found that the circularly polarized laser wave reduces the cross-section of the process. In this respect, we investigate in this paper the neutral Higgs boson pair production inside a linearly polarized laser beam in IHDM. The choice of the IHDM model, which is a special case of the Two Higgs Doublet Model (THDM), is due to its interesting dark matter phenomenology [14].

2. OUTLINE OF THE THEORY

In this part, we perform an analytic calculation of the differential cross section for the process $e^+e^- \rightarrow H^0 A^0$ in IHDM, which is one of the simplest extensions of the standard model (SM) [14]. In addition to the SM Higgs doublet H^1 , the IHDM has an extra doublet H^2 which does not have a direct coupling to fermions, and it has no vev (vacuum expectation value). Therefore, H^2 may act as a dark matter

* E-mail: moha.oualifpb@usms.ac.ma, corresponding author

** E-mail: b.manaut@usms.ma, corresponding author

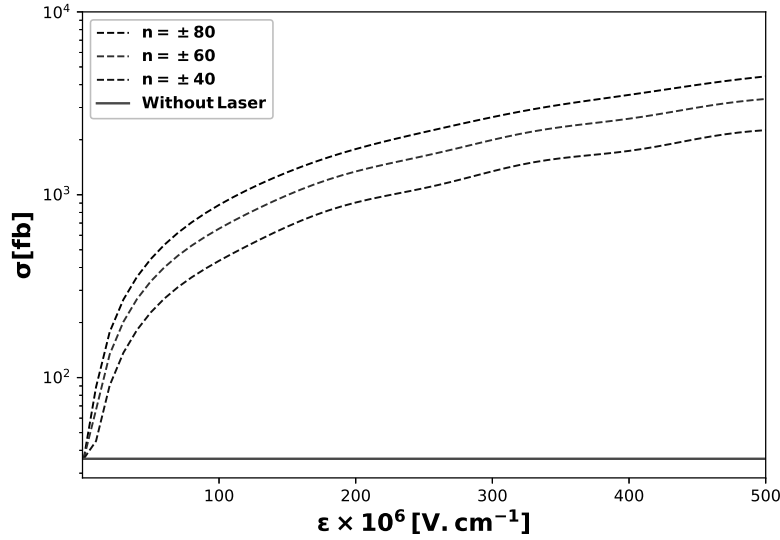


Fig. 1. Dependence of the laser-assisted total cross section on the laser amplitude for different numbers of transferred photons with $\sqrt{s} = 500$ GeV, $\omega = 1.17$ eV and $m_s = 120$ GeV

candidate. The Higgs coupling to gauge bosons can be derived from the covariant derivative of the Higgs doublet. We list in the following equation, the part of the Lagrangian needed for our study:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{VS_i S_j, VV h^0} = & \\ = & \left(-ieA^\mu + ie \frac{(\cos^2_{\theta_W} - \sin^2_{\theta_W})}{2 \cos_{\theta_W} \sin_{\theta_W}} Z^\mu \right) H^+ \overleftrightarrow{\partial}_\mu H^- + \\ + & \frac{e}{2 \cos_{\theta_W} \sin_{\theta_W}} Z^\mu H^0 \overleftrightarrow{\partial}_\mu A^0 + i \frac{eM_Z}{\cos_{\theta_W} \sin_{\theta_W}} h^0 Z^\mu Z_\mu. \end{aligned} \quad (1)$$

2.1. Calculation of the total cross section in the absence of a laser field

In the absence of a laser field and by using the Feynman rules, the lowest-order scattering matrix element of the process $e^+e^- \rightarrow H^0 A^0$ can be expressed as follows:

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{fi}(e^+e^- \rightarrow H^0 A^0) = & \\ = & \frac{-ie}{2 \cos_{\theta_W} \sin_{\theta_W}} \int d^4x \int d^4y \left[\bar{\psi}_{p_2, s_2}(x) \times \right. \\ & \times \left[\gamma_\mu (g_v^e - g_a^e \gamma^5) \right] \psi_{p_1, s_1}(x) \times \\ & \times D^{\mu\nu}(x-y) \phi_{k_1}^*(y) \left(\frac{e \overleftrightarrow{\partial}_\nu}{2 \cos_{\theta_W} \sin_{\theta_W}} \right) \phi_{k_2}^*(y) \Big], \end{aligned} \quad (2)$$

where $g_v^e = -\frac{1}{2} + 2 \sin^2_{\theta_W}$ ($g_a^e = -\frac{1}{2}$) is the vector (axial-vector) coupling constant. In this case, the incident

electron and positron can be described by the Dirac state. $D^{\mu\nu}(x-y)$ is the propagator of the Z^* -boson [15]. The produced pair of Higgs particles are described by using the Klein-Gordon states. In the center of mass frame, the differential cross section can be derived as follows:

$$d\sigma = \frac{|\mathcal{S}_{fi}|^2}{VT} \frac{1}{|\mathcal{J}_{inc}|} \frac{1}{\rho} V \int \frac{d^3k_1}{(2\pi)^3} V \int \frac{d^3k_2}{(2\pi)^3}, \quad (3)$$

where $|\mathcal{J}_{inc}| = (\sqrt{(p_1 p_2)^2 - m_e^4} / E_1 E_2 V)$ is the current of incident particles, and $\rho = V^{-1}$ is the particles' density.

The cross section is unpolarized. Thus, we sum over the final spins and average over the initial ones, we integrate over d^3k_2 and $d|\mathbf{k}_1|$. To obtain the total cross section, the differential cross section is integrated over the solid angle $d\Omega = \sin(\theta) d\theta d\phi$, using $\int d\Omega (a + b \sin^2 \theta) = 4\pi a + \frac{8\pi}{3} b$.

If we neglect the electron and positron's mass ($m_e \approx 0$), the expression of the total cross section will be as follows:

$$\begin{aligned} \sigma(e^+e^- \rightarrow H^0 A^0) = & \\ = & \frac{\alpha^2 \pi}{192 \cos^4_{\theta_W} \sin^4_{\theta_W}} \frac{(1 + (1 - 4 \sin^2_{\theta_W})^2)}{(s - M_Z^2)^2} \\ \times & \left[\left(1 - \frac{(M_{A^0} + M_{H^0})^2}{s} \right) \left(1 - \frac{(M_{A^0} - M_{H^0})^2}{s} \right) \right]^3 \end{aligned} \quad (4)$$

where $\alpha = \frac{e^2}{4\pi}$, and s is the centre of mass energy.

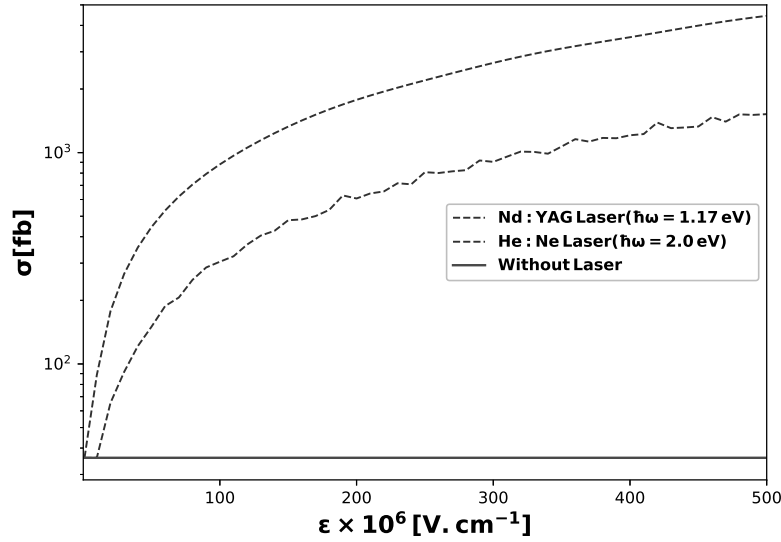


Fig. 2. Variation of the laser-assisted total cross section as a function of the laser amplitude for different laser sources with $\sqrt{s} = 500$ GeV, $n = \pm 80$ and $m_s = 120$ GeV

2.2. Calculation of the total cross section in the presence of a linearly polarized laser field

Inside an electromagnetic field, the scattering matrix element [15] of this process $e^+e^- \rightarrow H^0 A^0$ can be expressed as follows:

$$S_{fi}(e^+e^- \rightarrow H^0 A^0) = \frac{-ie}{2 \cos \theta_W \sin \theta_W} \int d^4x \int d^4y \left[\bar{\Psi}_{p_2, s_2}(x) \times \left[\gamma_\mu (g_v^e - g_a^e \gamma^5) \right] \Psi_{p_1, s_1}(x) \times D^{\mu\nu}(x-y) \phi_{k_1}^*(y) \left(\frac{e \overleftrightarrow{\partial}_\nu}{2 \cos \theta_W \sin \theta_W} \right) \phi_{k_2}^*(y) \right], \quad (5)$$

where $\Psi_{p_1, s_1}(x)$ and $\Psi_{p_2, s_2}(x)$ are respectively the Dirac-Volkov state [16] of the electron and positron inside the electromagnetic field with linear polarization. The classical four-potential is defined, in the case of a laser wave with linear polarization, as follows:

$$A_l^\mu(\phi) = a_l^\mu \cos(\phi) \quad ; \quad \phi = (k.x). \quad (6)$$

In equation (6), $a_l^\mu = (0, 0, 0, |a|)$ is the 4-vector polarization with $|a|^2 = (\varepsilon/\omega)^2$, where ε is the electromagnetic field amplitude, $\phi = (k.x)$ is its phase. The wave four-vector $k^\mu = (\omega, \omega, 0, 0)$ satisfies $(a_l.k) = 0$ where ω is the laser frequency. In the center of mass frame, the laser-assisted differential cross section can be derived from the equation (3) by replacing $\mathcal{S}_{fi}$ by S_{fi}^n which is given by equation (5). The current of incident particles in the presence of the laser field is expressed

as $|J_{inc}| = (\sqrt{(q_1 q_2)^2 - m_e^{*4}}/Q_1 Q_2 V)$. The differential cross section becomes as expressed in the following equation:

$$\frac{d\sigma_n}{d\Omega} = \frac{e^4}{256 \cos^4 \theta_W \sin^4 \theta_W} \left[\frac{1}{(q_1 + q_2 + nk)^2 - M_Z^2} \right]^2 \times \frac{1}{\sqrt{(q_1 q_2)^2 - m_e^{*4}}} |\overline{M}_{fi}^n|^2 \frac{2|\mathbf{k}_1|^2}{(2\pi)^2 Q_{H^0}} \times \frac{1}{|g'(|\mathbf{k}_1|)|_{g(|\mathbf{k}_1|)=0}}, \quad (7)$$

where the function $g'(|\mathbf{k}_1|)$ is defined as:

$$g'(|\mathbf{k}_1|) = -2 \left[\frac{E_1 |\mathbf{k}_1|}{\sqrt{|\mathbf{k}_1|^2 + M_{H^0}^2}} - |\mathbf{p}_1| \cos \theta \right] - \frac{e^2 a^2}{2k.p_1} \left[\frac{\omega |\mathbf{k}_1|}{\sqrt{|\mathbf{k}_1|^2 + M_{H^0}^2}} - \omega \cos \theta \right] - 2 \left[\frac{E_2 |\mathbf{k}_1|}{\sqrt{|\mathbf{k}_1|^2 + M_{H^0}^2}} + |\mathbf{p}_2| \cos \theta \right] - \frac{e^2 a^2}{2k.p_2} \left[\frac{\omega |\mathbf{k}_1|}{\sqrt{|\mathbf{k}_1|^2 + M_{H^0}^2}} - \omega \cos \theta \right] - 2n \left[\frac{\omega |\mathbf{k}_1|}{\sqrt{|\mathbf{k}_1|^2 + M_{H^0}^2}} - \omega \cos \theta \right]. \quad (8)$$

The quantity $|\overline{M}_{fi}^n|^2$ that appears in equation (7) can be evaluated as follows:

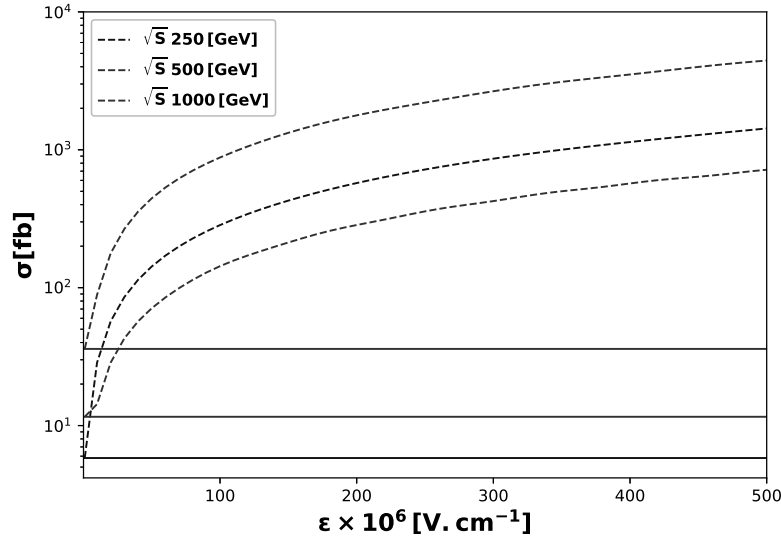


Fig. 3. Variation of the laser-assisted total cross section as a function of the laser amplitude for different centre of mass energies by taking $\omega = 1.17 \text{ eV}$, $n = \pm 80$ and $m_s = 120 \text{ GeV}$

$$\begin{aligned} |\overline{M}_{fi}^n|^2 &= \frac{1}{4} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_s |M_{fi}^n|^2 = \\ &= \frac{1}{4} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \text{Tr} \left[(\not{p}_2 + m_e)(k_1^\mu - k_2^\mu) \times \right. \\ &\quad \left. \times \Gamma_\mu^n(\not{p}_1 - m_e)(k_1^\nu - k_2^\nu) \bar{\Gamma}_\nu^n \right], \quad (9) \end{aligned}$$

We have used the FeynCalc package [17,18] for the trace calculations in equation (9). To obtain the total cross section, the differential cross section is numerically integrated over the solid angle $d\Omega = \sin(\theta)d\theta d\phi$.

3. RESULTS AND DISCUSSION

In this part, we compute the total cross-section of the process $e^+e^- \rightarrow H^0 A^0$ in the centre of mass frame in the absence and presence of a laser field. Then, we discuss and analyze the results obtained as a function of the laser parameters such as laser field strength ε , the frequency ω , and the number of transferred photons n . The electromagnetic field is assumed to be a linearly polarized wave where its direction is chosen along the x -axis. The initial electron-positron beam is considered to be co-propagating with the laser beam.

The produced Higgs-bosons are degenerate such that : $m_{A^0} = m_{H^0} = m_s$. The mass of the Z -boson and that of the electron are taken from PDG [19] as $m_Z = 91.1875 \text{ GeV}$ and $m_e = 0.511 \text{ MeV}$.

We begin our discussion by comparing the total cross section of the process $e^+e^- \rightarrow H^0 A^0$ in the presence of a laser field with its corresponding laser free cross section that is calculated by using both CalcHEP and MadGraph packages [20,21]. At the limit of vanishing laser field ($n = 0$ and $\varepsilon = 0 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$), the laser-assisted cross section has the same order of magnitude as the total cross section without laser. Besides, the obtained results are in good agreement with the result obtained in [14].

The variation of different summed laser-assisted total cross sections of the process $e^+e^- \rightarrow H^0 A^0$ as a function of the laser field strength is illustrated in figure 1. The solid line represents the laser-free cross-section, and it does not depend on the laser strength. According to figure 1 and at $\sqrt{s} = 500 \text{ GeV}$ and $m_s = 120 \text{ GeV}$, this laser-free total cross section is $\sigma_{wl} = 35.97 \text{ fb}$.

However, the laser-assisted total cross section in the presence of linearly polarized laser wave increases with the increasing laser strength. The number of exchanged photons between the colliding system and the laser field is also important. Indeed, for a given laser strength, the laser-assisted total cross section is enhanced as far as we sum over a large number of exchanged photons.

For example, at $\varepsilon = 2 \cdot 10^8 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$, we have successively $\sigma = 899.68 \text{ fb}$, $\sigma = 1.3 \cdot 10^3 \text{ fb}$ and $\sigma = 1.7 \cdot 10^3 \text{ fb}$ for $n = \pm 40$, $n = \pm 60$ and $n = \pm 80$.

Consequently, the total cross section in the presence of a linearly polarized laser wave can be enhanced as long as we increase the strength of the laser field and/or

by summing over a big range of transferred photons. The dependence of the laser-assisted total cross section on the laser frequency is shown in figure 2 where two laser sources are considered and which are the ND:YAG laser and He:Ne laser.

In this case, the total cross section inside a linearly polarized electromagnetic field is summed from -80 to $+80$, and it increases as well as the laser source has a low frequency. At $\varepsilon = 2 \cdot 10^8 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ for instance, $\sigma = 1.7 \cdot 10^3 \text{ fb}$ and $\sigma = 605.95 \text{ fb}$ for $\omega = 1.17 \text{ eV}$ and $\omega = 2 \text{ eV}$, respectively.

The luminosity (L) is interpreted as the ability of a particle collider to produce the required number of events (useful interactions), and it is defined as the proportionality factor between the total cross section (σ) and the number of events per second (dR/dt) as follows: $dR/dt = L \cdot \sigma$.

For the luminosity $L = 1.8 \cdot 10^{34} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ and for $\sqrt{s} = 500 \text{ GeV}$, $m_s = 120 \text{ GeV}$, $\omega = 1.17 \text{ eV}$, and $\varepsilon = 10^8 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$, the number of events per second is $7.79 \cdot 10^{-3}$, $1.16 \cdot 10^{-2}$ and $1.56 \cdot 10^{-2}$ for $n = \pm 40$, $n = \pm 60$ and $n = \pm 80$, respectively. These values of events' number in the presence of a laser field are larger than their corresponding value outside an external field and that is equal to $6.47 \cdot 10^{-4}$ at $\sqrt{s} = 500 \text{ GeV}$. In addition, we have $dR/dt = 3.06 \cdot 10^{-2}$ and $1.09 \cdot 10^{-2}$ for $\omega = 1.17 \text{ eV}$ and $\omega = 2 \text{ eV}$, respectively.

Therefore a powerful laser source with a small frequency and high laser strength can enhance the number of events and also the total cross-section by several orders of magnitude as compared to the laser-free cross-section.

Figure 3 shows a comparison between the laser-free cross-section with its corresponding laser-assisted total cross-section as a function of laser strength for different centre of mass energies which are $\sqrt{s} = 250 \text{ GeV}$, $\sqrt{s} = 500 \text{ GeV}$ and $\sqrt{s} = 1000 \text{ GeV}$. Indeed, for $m_s = 120 \text{ GeV}$, this laser-free total cross-section is $\sigma = 5.817 \text{ fb}$, $\sigma = 35.973 \text{ fb}$ and $\sigma = 11.581 \text{ fb}$ for $\sqrt{s} = 250 \text{ GeV}$, $\sqrt{s} = 500 \text{ GeV}$ and $\sqrt{s} = 1000 \text{ GeV}$, respectively. These values are checked by using MadGraph and CalcHEP packages [20, 21].

Inside an electromagnetic field, the probability of the process to occur increases as far as the strength of the laser raises. In addition, this increasing process depends on the colliding centre of mass energy.

We remark that the laser-assisted total cross section is high for $\sqrt{s} = 500 \text{ GeV}$ as well as in the absence of the laser field. Another important remark is that in contrast to the laser-free total cross-section, the laser-assisted total cross-section is high in the case of $\sqrt{s} = 250 \text{ GeV}$ as compared to that of $\sqrt{s} = 1000 \text{ GeV}$.

4. CONCLUSION

The process of neutral Higgs pair production in IHDM in the presence of a laser wave with linear polarization is investigated in this paper. The incident electron and positron are described by Dirac-Volkov states, while the produced Higgs bosons are considered as free states. The total cross section of the studied process is calculated within the scattering matrix approach. Then, we compute and analyze the obtained results for different laser parameters and centre of mass energies. We find that a laser wave with linear polarization has a great impact on the process as it enhances its number of events and hence its cross section. This enhancement depends on laser parameters and the colliding centre of mass energy. Indeed, the total cross-section of the process increases in the case of using an intense laser wave with low frequency and high strength. In addition, this total cross section can be enhanced significantly for $\sqrt{s} = 250 \text{ GeV}$ as compared to $\sqrt{s} = 1000 \text{ GeV}$. Consequently, we assume that the linearly polarized laser field can be a great mechanism that may help in the discovery of dark matter candidates in IHDM.

The full text of this paper is published in the English version of JETP.

REFERENCES

1. P. Francken, Y. Attaourti, and C. J. Joachain, Phys. Rev. A **38**, 1785 (1988).
2. A. V. Andreev, R. V. Volkov, V. M. Gordienko et al., J. Exp. Theor. Phys. **91**, 1163 (2000); <https://doi.org/10.1134/1.1342882>
3. N. B. Narozhny and M. S. Fofanov, J. Exp. Theor. Phys. **90**, 415 (2000); <https://doi.org/10.1134/1.559121>
4. Y. Attaourti, B. Manaut, and A. Makhoute, Phys. Rev. A **69**, 063407 (2004).
5. M. Ouali, M. Ouhammou, Y. Mekaoui, S. Taj, and B. Manaut, Chin. J. Phys. **77**, 1182 (2022).
6. M. Ouali et al., Laser Phys. **32**, 106002 (2022); <https://doi.org/10.1088/1555-6611/ac8fe8>
7. M. Ouali et al., Laser Phys. **33**, 016002 (2023); <https://doi.org/10.1088/1555-6611/aca4c9>
8. M. Ouhammou et al., Laser Phys. Lett. **18**, 076002 (2021); <https://doi.org/10.1088/1612-202X/ac0919> [arXiv:2104.11155 [hep-ph]].

9. S. J. Müller, C. H. Keitel, and C. Müller, Phys. Rev. D **90**, 094008 (2014).
10. S. J. Müller, C. H. Keitel, and C. Müller, Phys. Lett. B **730**, 161 (2014).
11. M. Ouhammou, M. Ouali, S. Taj, and B. Manaut, Chin. J. Phys. **77**, 826 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2021.09.012>
12. M. Ouali, M. Ouhammou, S. Taj, R. Benbrik, and B. Manaut, Phys. Lett. B **823**, 136761 (2021).
13. M. Ouhammou, M. Ouali, S. Taj, R. Benbrik, B. Manaut, and E. Hrou, Laser Phys. Lett. **19** 116002 (2022).
14. H. Abouabid, A. Arhrib, R. Benbrik et al., J. High Energ. Phys. 100 (2021); [https://doi.org/10.1007/JHEP05\(2021\)100](https://doi.org/10.1007/JHEP05(2021)100)
15. W. Greiner and B. Mueller, *Gauge Theory of Weak Interactions*, 3rd ed., Springer, Berlin (2000).
16. D. M. Volkov, «Über eine Klasse von Lösungen der Diracschen Gleichung», Z. Phys. **94**, 250 (1935); <https://doi.org/10.1007/BF01331022>.
17. R. Mertig, M. Bohm, and A. Denner, Comput. Phys. Commun. **64**, 345 (1991); [https://doi.org/10.1016/0010-4655\(91\)90130-D](https://doi.org/10.1016/0010-4655(91)90130-D)
18. V. Shtabovenko, R. Mertig, and F. Orelana, Comput. Phys. Commun. **207**, 432 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.06.008> [arXiv:1601.01167 [hep-ph]].
19. P. A. Zyla et al. (Particle Data Group), Prog. Theor. Exp. Phys. **2020**, 083C01 (2020).
20. A. Belyaev, N. D. Christensen, and A. Pukhov, Comput. Phys. Commun. **184**, 1729 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2013.01.014> [arXiv:1207.6082]
21. J. Alwall, R. Frederix, S. Frixione, V. Hirschi, F. Maltoni, O. Mattelaer, H. S. Shao, T. Stelzer, P. Torrielli, and M. Zaro, JHEP **07**, 079 (2014); [https://doi.org/10.1007/JHEP07\(2014\)079](https://doi.org/10.1007/JHEP07(2014)079)

АНТИФЕРРОМАГНЕТИК С АНИЗОТРОПИЕЙ ТИПА «ЛЕГКАЯ ПЛОСКОСТЬ» В НАКЛОННОМ ПОЛЕ: ЩЕЛЬ В СПЕКТРЕ МАГНОНОВ И ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

А. С. Щербаков^{a}, О. И. Утесов^{b,a,c**}*

^a Научно-исследовательский центр «Курчатовский Институт» — ПИЯФ
188300, Гатчина, Россия

^b Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Россия

^c Санкт-Петербургская школа физико-математических и компьютерных наук,
НИУ «Высшая школа экономики»
190008, Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 9 ноября 2022 г.,
после переработки 12 января 2023 г.
Принята к публикации 12 января 2023 г.

С учетом недавних экспериментальных данных по веществу дихлор-тетракистиомочевина-никель (DTN) [Soldatov et al., Phys. Rev. B **101**, 104410 (2020)] рассмотрена модель антиферромагнетика с одноионной анизотропией типа «легкая плоскость» на тетрагональной решетке в наклонном внешнем магнитном поле. Используя малость поперечной компоненты поля, мы аналитически рассматриваем полевую зависимость щели в «акустической» магнонной моде и поперечной однородной магнитной восприимчивости в упорядоченной фазе. Было показано, что щель имеет немонотонную зависимость от поля из-за квантовых флуктуаций, что действительно наблюдалось экспериментально. Поперечная восприимчивость, по существу, зависит от времени распада «оптического» магнона на два других магнона. При магнитных полях, близких к соответствующему центру упорядоченной фазы, это приводит к экспериментально наблюдаемому явлению динамического диамагнетизма.

DOI: 10.31857/S0044451023070088
EDN:GEXKFZ

1. ВВЕДЕНИЕ

Квантовые фазовые переходы и квантовые состояния вещества являются одними из наиболее широко изучаемых тем современной физики конденсированного состояния [1]. В этом контексте квантовые магнетики играют важную роль, демонстрируя разностороннюю физику [2–4]. Важно, что в эти соединения примеси могут быть добавлены более или менее контролируемым образом [5–7], что позволяет изучать эффекты беспорядка в так называемых системах с «грязными» бозонами [8,9]. Более того, в неупорядоченных квантовых магнетиках можно наблюдать такие экзотические состояния, как стекло Бозе и стекло Мотта [6].

Конкретные вещества DTN [дихлор-тетракистиомочевина-никель, $\text{NiCl}_2 - 4\text{SC}(\text{NH}_2)_2$] и его легированный бромом аналог DTNX изучались в течение последних нескольких десятилетий (см., например, статьи [6, 10–15]). Их свойства можно описать с помощью модели слабосвязанных антиферромагнитных (АФ) цепочек со спином $S = 1$ и сильной одноионной анизотропией типа «легкая плоскость» [15], см. рис. 1. Последняя обуславливает интересные магнитные свойства DTN. Во внешнем магнитном поле h , направленном вдоль тетрагональной оси, при $h < h_{c1}$ система находится в синглетной парамагнитной фазе, при $h_{c1} < h < h_{c2}$ — в упорядоченной скошенной антиферромагнитной (САФ) фазе, тогда как при $h > h_{c2}$ можно наблюдать полностью поляризованное состояние со щелью в спектре [10, 16]. Критические поля h_{c1} , h_{c2} и их окрестности можно рассматривать в терминах конденсации Бозе–Эйнштейна элементарных возбуждений (триплов и

* E-mail: nanoscienceisart@gmail.com

** E-mail: utiosov@gmail.com

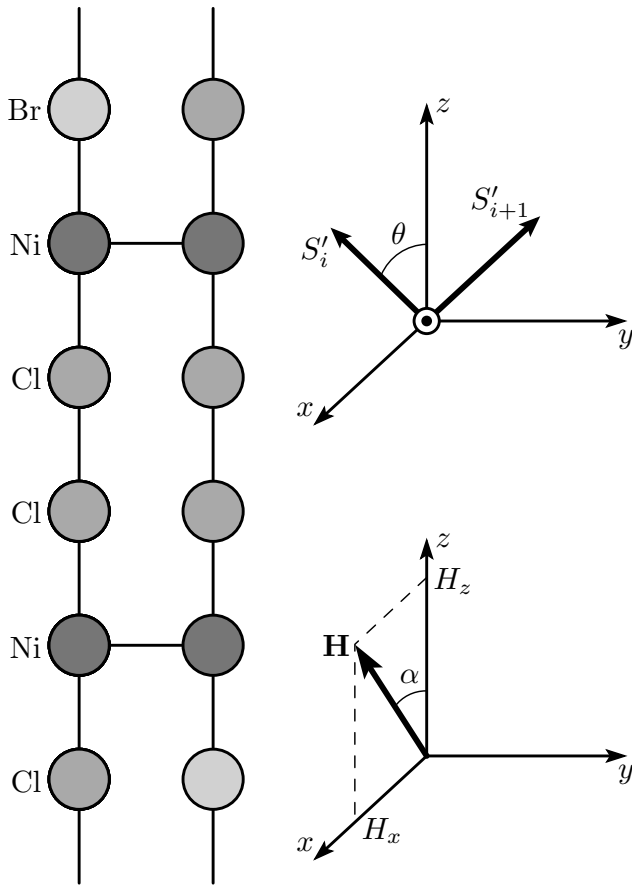


Рис. 1. В настоящей работе рассматривается модель антиферромагнетика, относящаяся к ДТН и ДТНХ. Магнитная подсистема состоит из относительно слабо связанных антиферромагнитных цепочек. В модели учитывается также большая одноионная анизотропия типа «легкая плоскость». В умеренных внешних полях вдоль оси z спины наклонены в сторону направления поля. Более того, слегка наклоненное к оси x поле нарушает вращательную симметрию, появляется ненулевое среднее значение компоненты S^x , что приводит к появлению щели в магнотном спектре

магнонов соответственно) [3, 12, 16–19]. Промежуточная САФ-фаза не очень близко к критическим полям может быть описана, как обычная магнитоупорядоченная фаза и изучаться, например, с помощью метода электронного спинового резонанса (ЭСР) [11, 20, 21]. Интересно, что такие эксперименты выявляют, например, нетривиальное изменение «оптической» (высокоэнергетической) магнотной частоты от поля. В нашей предыдущей работе [22] это объяснялось в рамках стандартного диаграммного разложения по степеням параметра $1/S$, при этом подчеркивалась роль сильных квантовых флуктуаций.

В настоящей работе мы продолжаем наше теоретическое обсуждение [22]. Здесь мы обращаемся к

случаю наклонного магнитного поля, реализованному экспериментально в работе [21]. Используя формализм Кубо для линейного отклика и $1/S$ -разложение, мы показываем, что индуцируемая наклонным полем компонента спина в плоскости наследует специфическое поведение частоты оптического магнона. Это приводит к экспериментально наблюдаемой полевой зависимости щели в «акустической» (низкоэнергетической) моде спектра. Кроме того, показано, что оптическая мода вблизи центра упорядоченной фазы приобретает значительное затухание за счет двухмагнонных процессов. Таким образом, наша теория количественно поддерживает качественное обсуждение явления динамического диамагнетизма, наблюдавшегося в работе [21].

Остальная часть статьи организована следующим образом. В разд. 2 мы формулируем модель, кратко напоминаем наши предыдущие результаты и используем наш подход для вывода щели в акустической ветви. Раздел 3 посвящен однородной поперечной восприимчивости в наклонном поле и эффекту динамического диамагнетизма. Мы представляем наши выводы в разд. 4. Три Приложения содержат громоздкие формулы и некоторые другие подробности расчетов.

2. ЩЕЛЬ В СПЕКТРЕ МАГНОНОВ

2.1. Постановка задачи

Мы рассматриваем модель антиферромагнетика с одноионной анизотропией типа «легкая плоскость» в наклонном внешнем магнитном поле на простой тетрагональной решетке [23], см. рис. 1. Для определенности возьмем магнитное поле в плоскости xz (xy — легкая плоскость). Соответствующий гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + D \sum_i (S_i^z)^2 - h_z \sum_i S_i^z - h_x \sum_i S_i^x. \quad (1)$$

Здесь внешнее магнитное поле берется в энергетических единицах ($h = g\mu_B |\mathbf{H}|$), а $D > 0$ указывает на анизотропию типа «легкая плоскость». Поскольку наша цель состоит в том, чтобы рассмотреть имеющий отношение к экспериментам [20, 21] случай малых углов наклона α , мы будем рассматривать часть гамильтониана с $h_x \approx \alpha h$ как малое возмущение. Поэтому отправной точкой нашего анализа будет теория из нашей предыдущей статьи [22]. Кратко напомним ее основные выводы.

Мы рассмотрели случай внешнего поля вдоль тетрагональной оси. В основном мы обсуждали «оптическую» магнонную моду и ее энергию в центре зоны Бриллюэна Δ , которую можно исследовать с помощью ЭСР [20, 21], используя представление Холстейна–Примакова спиновых операторов через бозонные [24] в локальной системе координат, подходящей для описания скошенного антиферромагнитного упорядочения [25]. С помощью квазиклассического $1/S$ -разложения и соответствующей диаграммной техники мы обнаружили сильную перенормировку спектра магнонов за счет квантовых поправок первого порядка по $1/S$, которые приводят к экспериментально наблюдаемой [20, 21] немонотонной зависимости $\Delta(h)$. Уместно отметить, что наш подход, основанный на преобразовании Холстейна–Примакова, неприменим для полей $h \lesssim h_{c1}$ (т.е. в синглетной фазе и вблизи квантового фазового перехода). В этом случае следует использовать другие методы, см., например, статью [26].

Несмотря на свою малую величину, поперечное магнитное поле h_x оказывает существенное влияние на систему: оно нарушает вращательную симметрию в легкой плоскости xy . Это приводит к исчезновению голдстоуновской моды, соответствующая магнонная мода становится целевой и далее будет называться «квазиголдстоуновской».

Нашей основной целью является аналитическое описание свойств возникающей щели (в зависимости от h и α) и магнитной восприимчивости системы. Для этого мы стартуем с основного состояния системы при $\alpha = 0$ и сразу делаем вывод, что члены h_x в гамильтониане (1) приводят к линейным по бозонным операторам вкладам (что эквивалентно неустойчивости основного состояния), которые в обратном пространстве имеют вид

$$\frac{h_x \sqrt{SN}}{\sqrt{2}} (a_{\mathbf{k}=0}^\dagger + a_{\mathbf{k}=0}), \quad (2)$$

см. Приложение А, в котором приведены некоторые детали. Мы исключаем эти члены, используя следующий сдвиг в операторах:

$$a_{\mathbf{k}=0} = b_{\mathbf{k}=0} + \rho, \quad a_{\mathbf{k}=0}^\dagger = b_{\mathbf{k}=0}^\dagger + \rho. \quad (3)$$

Параметр ρ связан с линейным откликом системы на h_x и может быть найден непосредственно из гамильтониана или с помощью восприимчивости Кубо. В любом случае мы получаем $\rho \propto \alpha$. Важно отметить, что $\rho \neq 0$ приводит к новым слагаемым в гамильтониане, которые будут использоваться для вычислений щели в квазиголдстоуновской моде и

магнитной восприимчивости в наклонном поле. Заметим, что малость α позволяет опустить члены, пропорциональные ρ^n , $n > 2$ при пересчете гамильтониана для ненулевого h_x .

2.2. Расчет ρ

В этом разделе мы выводим аналитическое выражение для главного параметра ρ . Важно отметить, что он связан простым соотношением со средним значением S^x , которое одинаково для всех спинов. В явном виде

$$\begin{aligned} \langle S^x \rangle &= \frac{1}{N} \sum_i \langle S_i^x \rangle = \frac{\sqrt{S}}{\sqrt{2N}} \sum_i \langle a_i^\dagger + a_i \rangle = \\ &= \frac{\sqrt{S}}{\sqrt{2N}} \langle a_{\mathbf{k}=0}^\dagger + a_{\mathbf{k}=0} \rangle = \sqrt{2S} \frac{\rho}{\sqrt{SN}}. \end{aligned} \quad (4)$$

Параметр ρ можно найти, приравняв к нулю линейные члены гамильтониана (см. уравнение (2)) с помощью сдвига (3). Однако для учета квантовых поправок воспользуемся более общим методом восприимчивости Кубо:

$$\begin{aligned} \chi &= \langle S^x(\mathbf{q}, \omega) S^x(-\mathbf{q}, \omega) \rangle \Big|_{\mathbf{q}=0, \omega=0, h_x=0} = \\ &= \frac{S}{2} \langle (a_{\mathbf{q}}^\dagger + a_{-\mathbf{q}})(a_{-\mathbf{q}}^\dagger + a_{\mathbf{q}}) \rangle_\omega \Big|_{\mathbf{q}=0, \omega=0, h_x=0} = \\ &= -\frac{S}{2} (F_{k=0} + G_{k=0} + F_{k=0}^\dagger + G_{k=0}^\dagger). \end{aligned} \quad (5)$$

Таким образом, χ представляет собой сумму запаздывающих функций Грина, взятых при $k = (\omega = 0, \mathbf{k} = 0)$, подробности см. в Приложении А. Последняя может быть получена при $h_x = 0$ с использованием стандартного диаграммного подхода.

В линейной теории спиновых волн имеем

$$\chi_0 = \frac{1}{2SJ_0}, \quad (6)$$

что дает

$$\langle S^x \rangle = \frac{h_x}{2SJ_0}, \quad (7)$$

$$\frac{\rho}{\sqrt{NS}} = \frac{h_x}{2\sqrt{2}SJ_0}. \quad (8)$$

Видно, что линейная теория спиновых волн предсказывает постоянную восприимчивость.

При учете поправок по $1/S$ поведение восприимчивости становится намного интереснее. Используя уравнение (5) с перенормированными взаимодействиями магнонов функциями Грина, получаем

$$\chi_{1/S}(h) = \frac{P(h)}{2\Delta^2(h)}, \quad (9)$$

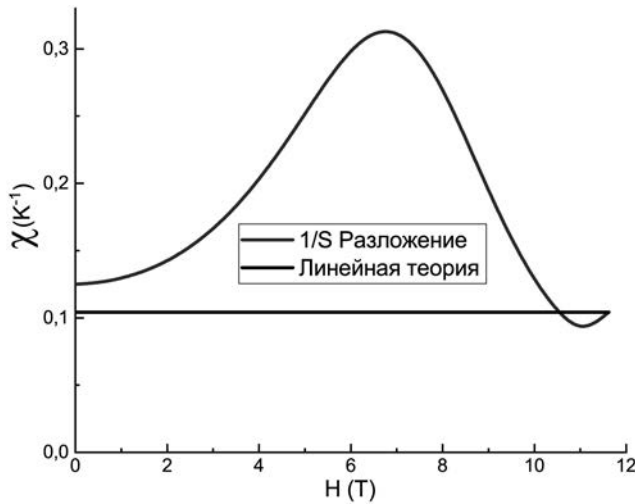


Рис. 2. Сравнение магнитной восприимчивости, рассчитанной в рамках линейной теории χ_0 (черная линия), и с учетом поправок по $1/S$ к функциям Грина, $\chi_{1/S}$ (синяя линия), как функций магнитного поля h . Использовались параметры $\alpha = \pi/60$, $D = 8$ K, $J_c = 2$ K, $J_a = 0.2$ K

где

$$P(h) = 2E_{\mathbf{k}} - 2B_{\mathbf{k}} + \Sigma_{\mathbf{k}} + \Sigma_{-\mathbf{k}} - 2\Pi_{\mathbf{k}} \Big|_{\mathbf{k}=0}, \quad (10)$$

$$\Delta(h) = \varepsilon_{\mathbf{k}} + (\Sigma_{\mathbf{k}} - \Sigma_{-\mathbf{k}})/2 + [E_{\mathbf{k}}(\Sigma_{\mathbf{k}} + \Sigma_{-\mathbf{k}}) - 2B_{\mathbf{k}}\Pi_{\mathbf{k}}]/2\varepsilon_{\mathbf{k}} \Big|_{\mathbf{k}=0}. \quad (11)$$

Здесь $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ — спектр магновов линейной теории, и, как видно, мы используем приближение для собственных энергетических частей, рассматривая их на массовой поверхности. Важно отметить, что $\Delta(h)$ — это перенормированная энергия оптического магнона с $\mathbf{k} = 0$, подробно изученная в работе [22] и имеющая немонотонное поведение в зависимости от h из-за поправок по $1/S$. Этот эффект проявляется также в восприимчивости и $\langle S^x \rangle$, как это показано на рис. 2 и 3, где результаты линейной спин-волновой теории сравниваются с результатами, полученными с использованием первых поправок по $1/S$. Видны существенные различия в соответствующих графиках, унаследованные от $\Delta(h)$.

2.3. Щель при $h_x \neq 0$.

После сдвига в бозе-операторах (3) в гамильтониане появляются члены пропорциональные ρ^n , $n \geq 1$ в дополнение к рассмотренным в Приложении А. Некоторые детали представлены в Приложении В.

Линейные по бозе-операторам члены сокращаются при правильном выборе ρ (см. предыдущий подраздел). Мы также пренебрегаем членами $\delta\mathcal{H}_3$ (и более высокими порядками в бозе-операторах),

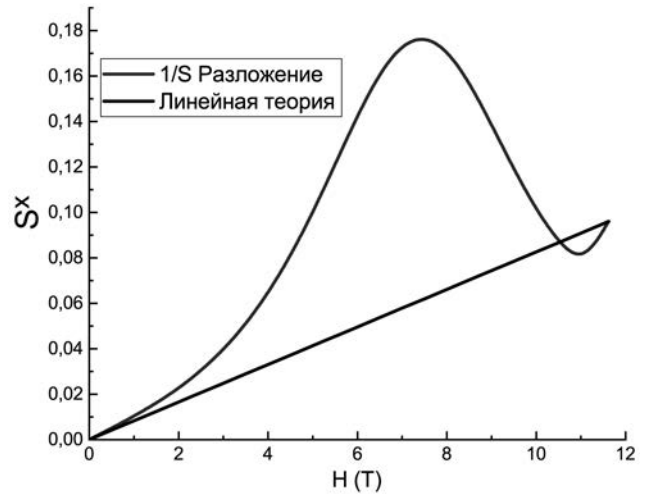


Рис. 3. Зависимость средней компоненты спина S^x от h в случае наклонного поля, рассчитанная с использованием формализма Кубо в линейной теории (черная линия) и с учетом квантовых поправок (синяя линия). Использовались параметры $\alpha = \pi/60$, $D = 8$ K, $J_c = 2$ K, $J_a = 0.2$ K

поскольку они дают малые по $1/S$ поправки. Более того, ниже предметом расчетов являются магны с $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ и минимальной энергией, которые не могут приобрести конечное время жизни из-за таких процессов.

Итак, сосредоточимся на поправках к билинейной части гамильтониана. Важно отметить, что они включают нормальные вклады и вклады от процессов переброса, которые имеют вид

$$\delta\mathcal{H}_2^N = S \sum_{\mathbf{k}} \bar{E}_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} + S \sum_{\mathbf{k}} \bar{B}_{\mathbf{k}} \frac{b_{\mathbf{k}} b_{-\mathbf{k}} + b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{-\mathbf{k}}^\dagger}{2}, \quad (12)$$

$$\delta\mathcal{H}_2^U = iS \sum_{\mathbf{k}} X_{\mathbf{k}} \left(b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}-\mathbf{k}_0} - b_{\mathbf{k}-\mathbf{k}_0}^\dagger b_{\mathbf{k}} \right) + iS \sum_{\mathbf{k}} Y_{\mathbf{k}} \frac{b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}_0-\mathbf{k}} - b_{\mathbf{k}_0-\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}}^\dagger}{2} \quad (13)$$

соответственно. Формулы для коэффициентов представлены в Приложении В.

Далее видно, что поправки за счет нормальных слагаемых можно напрямую подставить в уравнение для магнного спектра линейной теории (29), тогда как перебросы требуют некоторых дополнительных вычислений. Они вносят вклад как в нормальную, так и в аномальную собственно-энергетическую части. Соответствующие диаграммы показаны на рис. 4.

Однако при $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ вклад в спектр дают только нормальные слагаемые, так как поправки, соответствующие процессам переброса, компенсируют друг

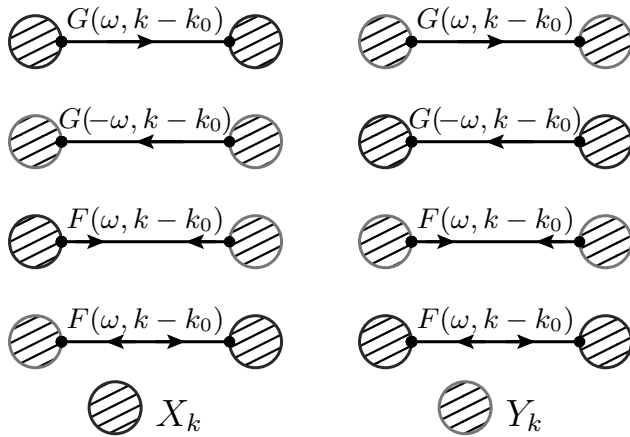


Рис. 4. Индуцированные процессами переброса поправки к собственно-энергетическим частям Σ^U (слева) и Π^U (справа). X_k и Y_k обозначают соответствующие амплитуды, см. уравнения (40) и (41)

друга (см. Приложение В). Итак, уравнение для щели в спектре выглядит так:

$$\omega_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} = \Delta_{h_x} = \sqrt{2E_{\mathbf{k}_0}(\bar{E}_{\mathbf{k}_0} + \bar{B}_{\mathbf{k}_0})}. \quad (14)$$

Используя выражения для $\bar{E}_{\mathbf{k}_0}$ (38) и $\bar{B}_{\mathbf{k}_0}$ (39) и взяв значение параметра ρ , вычисленное в рамках формализма Кубо, получим

$$\Delta_{h_x} = \sqrt{2E_{\mathbf{k}_0}A_h} \frac{S\rho}{\sqrt{NS}}, \quad (15)$$

где

$$A_h = \frac{h_x \sqrt{NS}}{S\rho} + 8U_{0\mathbf{k}_0 0 - \mathbf{k}_0} + 12V_{0\mathbf{k}_0 0} + 8U_{\mathbf{k}_0 \mathbf{k}_0 0 0} + 12V_{0\mathbf{k}_0 \mathbf{k}_0}. \quad (16)$$

Первое слагаемое в уравнении (16) намного меньше остальных и существенно только вблизи критических полей h_{c1} и h_{c2} . В области промежуточных полей (на которую мы в основном нацелены) им можно пренебречь. Наконец, мы получаем следующий результат для значения щели:

$$\Delta_{h_x} = \sqrt{E_{\mathbf{k}_0}A_h} \langle S^x \rangle. \quad (17)$$

Результаты наших расчетов представлены на рис. 5 для конкретного набора параметров. Обратите внимание, что величина щели пропорциональна среднему значению S^x (см. рис. 3). Более того, поведение щели аналогично наблюдавшемуся экспериментально [20, 21].

3. МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

Здесь мы обсуждаем однородную поперечную магнитную восприимчивость системы в наклонном

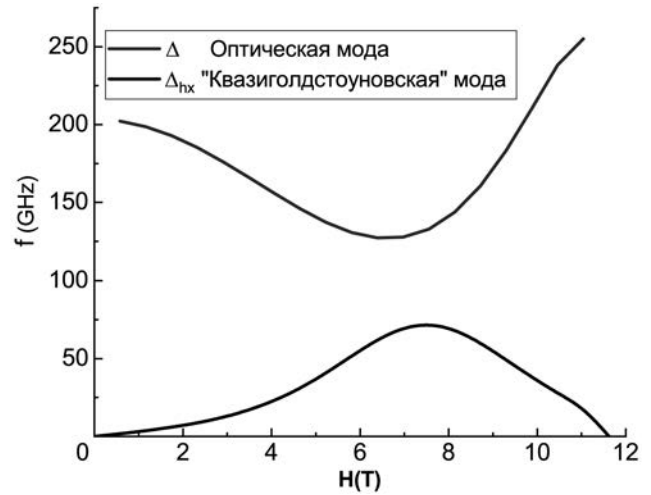


Рис. 5. Полевые зависимости частот «квазиголдстоуновских» ($\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$; черная кривая) и «оптических» ($\mathbf{k} = 0$; синяя кривая) магнонов. Использовались параметры $\alpha = \pi/60$, $D = 8.0$ К, $J_c = 2$ К и $J_a = 0.2$ К

внешнем поле. Важным моментом здесь является значительное затухание оптического магнона с $\mathbf{k} = 0$, о чем пойдет речь ниже.

3.1. Затухание магнонов

В нашей предыдущей работе [22] нас особенно интересовала энергия оптического магнона с $\mathbf{k} = 0$. Для текущих целей затухание данной моды также становится важным. Теоретически конечное время жизни магнона связано с возможностью его распада в нашем случае на два других магнона.

Говоря конкретнее, затухание происходит из мнимых частей собственных энергий, входящих в функции Грина магнона (см. ниже уравнение (35)). Важно, что здесь можно пренебречь малыми членами, индуцированными h_x , в гамильтониане. Отделив мнимую часть соответствующего знаменателя от действительной, получим затухание в первом порядке по $1/S$:

$$\Gamma(k) = \text{Im} \left[\frac{\Sigma_k - \Sigma_{-k}}{2} + \frac{E_{\mathbf{k}}(\Sigma_k + \Sigma_{-k}) - 2B_{\mathbf{k}}\Pi_k}{2\varepsilon_k} \right]. \quad (18)$$

Соответствующие мнимые части нормальной и аномальной собственных энергий обусловлены членами $\mathcal{H}_3$ (см. ниже уравнение (30)), где магнон с импульсом $\mathbf{k}$ может распадаться на пару магнонов с импульсами $\mathbf{k} - \mathbf{p} + \mathbf{k}_0$ и $\mathbf{p}$. Ниже мы обсуждаем затухание магнона только с $\mathbf{k} = 0$ и используем приближение массовой поверхности. Соответствующее затухание зависит от h , обозначим его как $\Gamma(h)$.

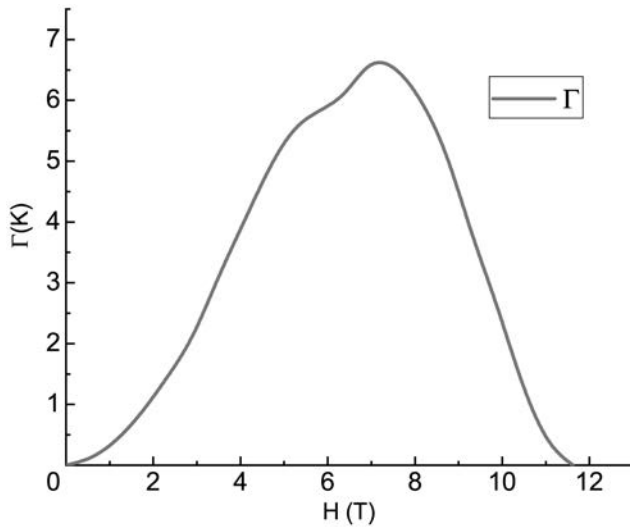


Рис. 6. Затухание $\Gamma(h)$ «оптического» магнона с $\mathbf{k} = 0$ в зависимости от внешнего магнитного поля. Использовались параметры $D = 8$ K, $J_c = 2$ K и $J_a = 0.2$ K

Наши расчеты показывают, что $\Gamma(h)$ обращается в нуль при критическом поле h_{c2} и $h = 0$ (здесь уместно напомнить, что в нашем подходе поле h_{c1} не возникает) и имеет значительный максимум вблизи центра упорядоченной фазы. Этот результат проиллюстрирован на рис. 6 для конкретного набора параметров.

3.2. Восприимчивость

Обобщение уравнения (5) для статической поперечной спиновой восприимчивости представляет собой сумму запаздывающих функций Грина:

$$\chi^\perp(\omega, \mathbf{k}) = -\frac{1}{2} (G_{\omega, \mathbf{k}}^R + G_{-\omega, -\mathbf{k}}^R + F_{\omega, \mathbf{k}}^R + F_{-\omega, -\mathbf{k}}^R), \quad (19)$$

где следует учитывать поправки от магнитного поля h_x .

В наших расчетах в уравнении (19) мы используем первый порядок по $1/S$ для собственно-энергетических частей, которые учитывают процессы переброса. В результате получается (подробности см. в Приложении C):

$$\begin{aligned} \text{Re} [\chi^\perp(\omega, \mathbf{k} = 0)] = & -\text{Re} \left\{ \frac{P(h) + 2\bar{E}_{\mathbf{k}=0} - 2\bar{B}_{\mathbf{k}=0}}{\omega^2 - (\Delta - i\Gamma)^2} + \right. \\ & \left. + \frac{K}{[(\omega + i\delta)^2 - \Delta_{h_x}^2][\omega^2 - (\Delta - i\Gamma)^2]} \right\}. \quad (20) \end{aligned}$$

Важно отметить, что эта формула имеет два типа полюсов, соответствующих «стабильному» акустическому магнону ($\delta \rightarrow +0$) и затухающему оптическому магнону. Таким образом, их взаимное влияние определяет однородную восприимчивость как функцию частоты $\chi^\perp(\omega)$. Кроме того, решающую роль здесь играет величина затухания оптических магнов Γ , см. рис. 7.

В отсутствие затухания ($\Gamma = 0$) действительная часть восприимчивости при $\omega > 0$ имеет две гиперболические особенности, связанные с энергиями акустического и оптического магнов. Однако при увеличении затухания (что происходит вблизи центра упорядоченной фазы, см. рис. 6) качественное поведение $\text{Re} \chi^\perp(\omega)$ изменяется. Область $\text{Re} \chi^\perp(\omega) > 0$, выраженная вблизи $\omega = \Delta$ при малых Γ , исчезает. Таким образом, в нашем аналитическом рассмотрении в этой частотной области мы наблюдаем смену знака восприимчивости в той частотной области, которая в работе [21] названа «динамическим диамагнетизмом». Более того, наша интерпретация согласуется с интерпретацией из этой работы на качественном уровне, так как причиной больших Γ в наших расчетах являются двухмагнонные процессы.

4. ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОоды

Исследован антиферромагнетик с большой одноионной анизотропией типа «легкая плоскость» в наклонном внешнем поле при малых углах наклона в упорядоченной скошенной антиферромагнитной фазе. В этом случае поперечная составляющая поля мала, и мы используем теорию линейного отклика (формализм Кубо) для вычисления соответствующих поправок к основному состоянию. Это позволяет получить поправки к гамильтониану, возникающие из-за поперечной компоненты поля. Также поперечное поле нарушает вращательную симметрию относительно тетрагональной оси. Важно отметить, что это приводит к возникновению щели в магнном спектре, которая ведет себя немоноктонным образом при изменении внешнего поля. Эта особенность унаследована от немоноктонного поведения энергии оптического магнона в центре зоны Бриллюэна, что было изучено в нашей предыдущей работе [22] и связано с перенормировкой этой энергии, индуцированной сильными квантовыми флуктуациями. Кроме того, мы показывали, что наш результат для зависимости щели от поля находится в хорошем качественном согласии с экспериментальными данными работы [20], где изучалось вещество DTN.

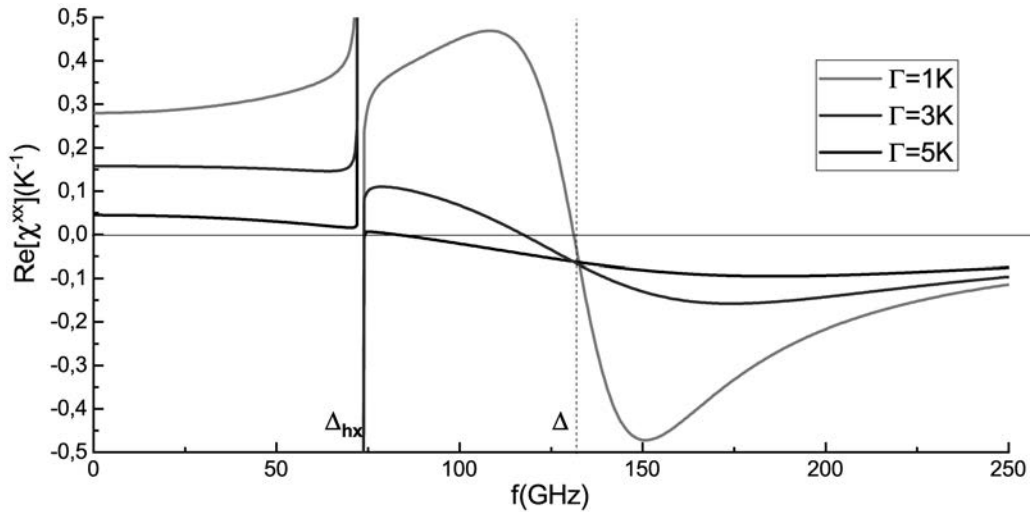


Рис. 7. Действительная часть спиновой восприимчивости $\chi^\perp$ при $H = 7.3$ Тл для различных констант затухания Γ (18). Использовались параметры $\alpha = \pi/60$, $D = 8$ К, $J_c = 2$ К и $J_a = 0.2$ К

После установления основного состояния в наклонном поле наш формализм также позволяет изучать поперечную спиновую восприимчивость. Показано, что в этом расчёте есть два принципиальных момента. Первый — значительное затухание оптических магнонов, связанное с распадом на два магнона. Второй — аккуратный учет процессов переброса в гамильтониане.

В результате, используя реалистичные параметры для DTN, мы теоретически объясняем эффект динамического диамагнетизма, который экспериментально наблюдался в работе [21]. Кроме того, в нашем выводе важную роль играют двухмагнонные процессы, что находится в согласии с интерпретацией, предложенной в этой статье.

Здесь уместно отметить, что наилучшее соответствие с экспериментальными данными не было нашей целью, и мы используем некоторые реалистичные параметры DTN только для иллюстрации. Кроме того, из-за квазиодномерного характера DTN результаты сильно зависят от значений параметров, и может также возникнуть вопрос о поправках более высокого порядка по $1/S$. Тем не менее, мы обнаружили, что наши качественные выводы верны в широком диапазоне параметров. Более того, мы можем утверждать, что использованные параметры приводят к полуколичественному согласию с экспериментальными данными.

Нашу теорию и ее результаты следует сравнить с подходом, развитым в работе [27]. Достоинства последнего заключаются в его элегантности и простоте аналитических формул на выходе. Однако он справедлив только для магнитных полей, близких к центру упорядоченной фазы и основан на малости J/D .

В нашем подходе расчеты намного более громоздкие, но методы более общие. Это позволяет рассматривать поперечную восприимчивость в рамках того же подхода, что и щель в спектре магнонов.

Благодарности. Мы благодарны А. И. Смирнову за стимулирующие обсуждения.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС».

ПРИЛОЖЕНИЕ А ГАМИЛЬТОНИАН ПРИ $h_x = 0$

Здесь мы кратко напомним формализм, который использовался в нашем предыдущем исследовании [22] (см. также работы [12, 25]). Гамильтониан (1) можно преобразовать в бозонный, используя обычное представление спиновых операторов Холстейна–Примакова [24] в приближенной форме (позволяющей учесть первые поправки по $1/S$):

$$\begin{aligned} S_i^{x'} + iS_i^{y'} &= \sqrt{2S}a_i^\dagger \sqrt{1 - \frac{a_i^\dagger a_i}{2S}} \approx \\ &\approx \sqrt{2S}a_i^\dagger \left(1 - \frac{a_i^\dagger a_i}{4S}\right), \\ S_i^{x'} - iS_i^{y'} &= \sqrt{2S} \sqrt{1 - \frac{a_i^\dagger a_i}{2S}} a_i \approx \\ &\approx \sqrt{2S} \left(1 - \frac{a_i^\dagger a_i}{4S}\right) a_i, \\ S_i^{z'} &= -S + a_i^\dagger a_i \end{aligned} \quad (21)$$

в локальной системе координат, подходящей для

описания скошенного антиферромагнитного порядка ($\mathbf{k}_0 = (\pi, \pi, \pi)$ — антиферромагнитный вектор):

$$\begin{aligned} S_i^x &= S_i^{x'}, \\ S_i^y &= S_i^{y'} \cos \theta + S_i^{z'} \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{R}_i) \sin \theta, \\ S_i^z &= S_i^{z'} \cos \theta - S_i^{y'} \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{R}_i) \sin \theta. \end{aligned} \quad (22)$$

В результате имеем $\mathcal{H} = \sum_{n=0}^4 \mathcal{H}_n$; каждый член содержит n бозе-операторов. В явном виде

$$\mathcal{H}_1 = iS^{3/2}\sqrt{N} \left(La_{\mathbf{k}_0} - La_{\mathbf{k}_0}^\dagger \right), \quad (23)$$

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(2J_0 + 2\tilde{D}) \cos \theta - \frac{h_z}{S} \right] \sin \theta. \quad (24)$$

Этот член можно исключить, взяв правильный угол наклона θ , зависящий от внешнего поля. Далее, билинейная часть выглядит следующим образом:

$$\mathcal{H}_2 = S \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} + \frac{S}{2} \sum_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}} + a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{-\mathbf{k}}^\dagger) B_{\mathbf{k}}, \quad (25)$$

$$E_{\mathbf{k}} = S(J_0 + J_{\mathbf{k}}) \cos^2 \theta + S(J_0 + D) \sin^2 \theta, \quad (26)$$

$$B_{\mathbf{k}} = S(J_{\mathbf{k}} - D) \sin^2 \theta. \quad (27)$$

Здесь преобразование Фурье обменного взаимодействия имеет вид

$$J_{\mathbf{k}} = 2 [J_c \cos k_z + J_a (\cos k_x + \cos k_y)]. \quad (28)$$

Спектр магнонов в линейной теории определяется выражением

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \sqrt{E_{\mathbf{k}}^2 - B_{\mathbf{k}}^2}. \quad (29)$$

Поскольку преобразование Фурье обменного взаимодействия $J_{\mathbf{k}}$ подчиняется свойству $J_0 = -J_{\mathbf{k}_0}$, этот спектр является бесщелевым с $\varepsilon_{\mathbf{k}_0} = 0$ в соответствии с теоремой Голдстоуна.

Также имеются части гамильтониана, ответственные за взаимодействие магнонов. Первая из них имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_3 &= i \frac{\sqrt{S} \sin \theta \cos \theta}{4\sqrt{2N}} \times \\ &\times \sum_{123=k_0} (a_1^\dagger a_2^\dagger a_{-3} - a_{-3}^\dagger a_2 a_1) \frac{(V_1 + V_2)}{2}, \quad (30) \\ V_{\mathbf{k}} &= \left(2J_{\mathbf{k}_0} - 8J_{\mathbf{k}} + 10D - \frac{h}{S \cos \theta} \right), \end{aligned}$$

где мы обозначаем $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3$ как 1, 2, 3, а закон сохранения импульса имеет вид

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_0. \quad (31)$$

Вторая определяется следующим выражением:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_4 &= \frac{1}{N} \sum_{1234=0} U_{1234} a_1^\dagger a_2^\dagger a_{-3} a_{-4} + \\ &+ \frac{1}{N} \sum_{1234=0} V_{123} (a_1^\dagger a_2^\dagger a_3^\dagger a_{-4} + a_{-4}^\dagger a_3 a_2 a_1) \quad (32) \end{aligned}$$

с обычным законом сохранения импульса. Здесь

$$U_{1234} = \left[\frac{1 - 2 \sin^2 \theta}{2} J_{4-1} - \frac{\cos^2 \theta}{4} (J_1 + J_4) + D \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta \right) \right], \quad (33)$$

$$V_{123} = \left[\frac{D \sin^2 \theta}{4} - \frac{(J_1 + J_2 + J_3) \sin^2 \theta}{12} \right]. \quad (34)$$

Для анализа нелинейных поправок к спектру магнонов удобно использовать нормальные ($G_{\mathbf{k}} = \langle a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle_\omega$) и аномальные ($F_{\mathbf{k}}^\dagger = \langle a_{-\mathbf{k}}^\dagger, a_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle_\omega$) функции Грина. Решение системы уравнений Дайсона для этих функций имеет вид

$$G_{\mathbf{k}} = \frac{\omega + E_{\mathbf{k}} + \Sigma_{-\mathbf{k}}}{D_{\omega, \mathbf{k}}}, \quad (35)$$

$$F_{\mathbf{k}} = -\frac{B_{\mathbf{k}} + \Pi_{\mathbf{k}}}{D_{\omega, \mathbf{k}}}, \quad (36)$$

$$\begin{aligned} D_{\mathbf{k}} &= \omega^2 - \varepsilon_{\mathbf{k}}^2 - E_{\mathbf{k}}(\Sigma_{\mathbf{k}} + \Sigma_{-\mathbf{k}}) + \\ &+ 2B_{\mathbf{k}}\Pi_{\mathbf{k}} + \omega(\Sigma_{\mathbf{k}} - \Sigma_{-\mathbf{k}}), \quad (37) \end{aligned}$$

где $\Sigma_{\mathbf{k}}, \Pi_{\mathbf{k}}$ — нормальная и аномальная собственно-энергетические части соответственно. Их можно вычислять пертурбативно.

ПРИЛОЖЕНИЕ В ПОПРАВКИ К ГАМИЛЬТОНИАНУ ПРИ МАЛЫХ h_x

При наклоне внешнего магнитного поля появляется ненулевое значение h_x . Это приводит к появлению ненулевого значения компоненты $\langle S^x \rangle$. В нашей теории это связано с параметром ρ . Ненулевое ρ дает различные дополнительные члены в гамильтониане, которые можно обозначить как $\delta\mathcal{H}$.

Линейные члены $\delta\mathcal{H}_1$ исчезают при правильном выборе ρ .

Билинейная часть $\delta\mathcal{H}_2$ может быть разделена на нормальные вклады и вклады с процессами переброса (см. уравнения (12) и (13)). Явные выражения

для соответствующих коэффициентов в $\delta\mathcal{H}_2^N$ следующие:

$$\bar{E}_{\mathbf{k}} = \frac{h_x \rho}{2S\sqrt{2NS}} + 8U_{0\mathbf{k}0-\mathbf{k}} \frac{\rho^2}{NS} + 12V_{0\mathbf{k}0} \frac{\rho^2}{NS}, \quad (38)$$

$$\bar{B}_{\mathbf{k}} = \frac{h_x \rho}{2S\sqrt{2NS}} + 8U_{\mathbf{k}\mathbf{k}00} \frac{\rho^2}{NS} + 12V_{0\mathbf{k}-\mathbf{k}} \frac{\rho^2}{NS}. \quad (39)$$

Эти члены аналогичны вкладам в формуле (25). Для $\delta\mathcal{H}_2^U$ соответствующие выражения имеют вид

$$X_{\mathbf{k}} = \sin \theta \cos \theta (V_0 + V_{\mathbf{k}}) \frac{\rho}{4\sqrt{2NS}}, \quad (40)$$

$$Y_{\mathbf{k}} = \sin \theta \cos \theta (V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}_0} + V_{\mathbf{k}}) \frac{\rho}{4\sqrt{2NS}}. \quad (41)$$

Важно отметить, что перебросы дают поправки в нормальную и аномальную собственно-энергетические части порядка ρ^2 (они объединяются попарно, см. рис. 4):

$$\begin{aligned} \Sigma_{\mathbf{k}}^U &= X_{\mathbf{k}}^2 G_{\omega, \mathbf{k}-\mathbf{k}_0} + Y_{\mathbf{k}}^2 G_{-\omega, \mathbf{k}_0-\mathbf{k}} - \\ &- X_{\mathbf{k}} Y_{\mathbf{k}} F_{\omega, \mathbf{k}-\mathbf{k}_0} - X_{\mathbf{k}} Y_{\mathbf{k}} F_{-\omega, \mathbf{k}_0-\mathbf{k}}, \end{aligned} \quad (42)$$

$$\begin{aligned} \Pi_{\mathbf{k}}^U &= X_{\mathbf{k}}^2 F_{\omega, \mathbf{k}-\mathbf{k}_0} + Y_{\mathbf{k}}^2 F_{-\omega, \mathbf{k}_0-\mathbf{k}} - \\ &- X_{\mathbf{k}} Y_{\mathbf{k}} G_{\omega, \mathbf{k}-\mathbf{k}_0} - X_{\mathbf{k}} Y_{\mathbf{k}} G_{-\omega, \mathbf{k}_0-\mathbf{k}}. \end{aligned} \quad (43)$$

Однако видно, что при импульсе $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ выполняется условие $X_{\mathbf{k}_0} = Y_{\mathbf{k}_0}$, поэтому $\Sigma_{\mathbf{k}_0}^U = -\Pi_{\mathbf{k}_0}^U$. Это означает, что поправка к энергии магнона с $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ от процессов переброса отсутствует и в данном контексте важны только нормальные члены.

ПРИЛОЖЕНИЕ С ВЫВОД ПОПЕРЕЧНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ В НАКЛОННОМ ПОЛЕ

Здесь для расчетов также удобно использовать нормальную и аномальную функции Грина:

$$G_k = \langle b_{\mathbf{k}}, b_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle_\omega; \quad F_k^\dagger = \langle b_{-\mathbf{k}}^\dagger, b_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle_\omega, \quad (44)$$

где $k = (\omega, \mathbf{k})$. Эти функции подчиняются следующей системе уравнений Дайсона:

$$\begin{aligned} G_k &= G_k^0 + G_k^0 \Sigma_k G_k + G_k^0 (B_{\mathbf{k}} + \bar{B}_{\mathbf{k}} + \Pi_k) F_k, \\ F_k &= G_{-k}^0 (B_{\mathbf{k}} + \bar{B}_{\mathbf{k}} + \Pi_k) G_k + G_{-k}^0 \Sigma_{-k} F_k, \end{aligned} \quad (45)$$

где «голая» функция Грина имеет вид

$$G^0 = \frac{1}{\omega - E_{\mathbf{k}} - \bar{E}_{\mathbf{k}} + i\delta}. \quad (46)$$

После решения системы уравнений (45) получаем следующее выражение для нормальной и аномальной функций Грина:

$$G_k = \frac{\omega + E_{\mathbf{k}} + \bar{E}_{\mathbf{k}} + \Sigma_k}{D_{\omega, k}}, \quad (47)$$

$$F_k = -\frac{B_{\mathbf{k}} + \bar{B}_{\mathbf{k}} + \Pi_k}{D_{\omega, k}}. \quad (48)$$

Здесь знаменатель дается выражением

$$\begin{aligned} D_{\omega, k} &= \omega^2 - \varepsilon_{\mathbf{k}}^2 - E_{\mathbf{k}}(\Sigma_k + \Sigma_{-k} + 2\bar{E}_{\mathbf{k}}) + \\ &+ 2B_{\mathbf{k}}(\Pi_k + \bar{B}_{\mathbf{k}}) + \omega(\Sigma_k - \Sigma_{-k}). \end{aligned} \quad (49)$$

Для вычисления восприимчивости (19) необходимо использовать запаздывающие функции Грина G^R и F^R , которые связаны с причинными (47) следующим соотношением:

$$G_{\omega, \mathbf{k}}^R = \theta(\omega) G_{\omega, \mathbf{k}} + \theta(-\omega) G_{\omega, \mathbf{k}}^* \quad (50)$$

и аналогично для F . Действительные части запаздывающих функций равны соответствующим причинным. Итак, мы получаем

$$\begin{aligned} \text{Re}[\chi_{\omega, \mathbf{k}}^\perp] &= -\text{Re} \left\{ \frac{2E_{\mathbf{k}} + \Sigma_k + \Sigma_{-k} - 2B_{\mathbf{k}} - 2\Pi_k}{\omega^2 - (\Delta - i\Gamma)^2} + \right. \\ &\left. + \frac{2\bar{E}_{\mathbf{k}} - 2\bar{B}_{\mathbf{k}} + 2\Sigma_{\mathbf{k}}^U - 2\Pi_{\mathbf{k}}^U}{\omega^2 - (\Delta - i\Gamma)^2} \right\}. \end{aligned} \quad (51)$$

С помощью уравнений (42) и (43) при $\mathbf{k} = 0$ и уравнение (10) действительную часть однородной поперечной спиновой восприимчивости можно окончательно выразить как

$$\begin{aligned} \text{Re}[\chi_{\omega, \mathbf{k}=0}^\perp] &= -\text{Re} \left\{ \frac{P(h) + 2\bar{E}_{\mathbf{k}=0} - 2\bar{B}_{\mathbf{k}=0}}{\omega^2 - (\Delta - i\Gamma)^2} + \right. \\ &\left. + \frac{K}{[(\omega + i\delta)^2 - \Delta_{hx}^2][\omega^2 - (\Delta - i\Gamma)^2]} \right\}, \end{aligned} \quad (52)$$

где

$$K = 2(X_{\mathbf{k}=0} + Y_{\mathbf{k}=0})^2 (\bar{E}_{\mathbf{k}_0} + \bar{B}_{\mathbf{k}_0}). \quad (53)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Sachdev, *Quantum Phase Transitions*, 2nd ed., Cambridge University Press (2011).
2. F. Mila, *European J. Phys.* **21**, 499 (2000).
3. T. Giamarchi, C. Ruegg, and O. Tchernyshyov, *Nature Phys.* **4**, 198 (2008).
4. A. Zheludev and T. Roscilde, *Comptes Rendus Phys.* **14**, 740 (2013).

5. A. Oosawa and H. Tanaka, *Phys. Rev. B* **65**, 184437 (2002).
6. R. Yu, L. Yin, N. S. Sullivan et al., *Nature* **489**, 379 (2012).
7. D. Huvonen, S. Zhao, M. Mansson, T. Yankova et al., *Phys. Rev. B* **85**, 100410 (2012).
8. M. P. Fisher, P. B. Weichman, G. Grinstein et al., *Phys. Rev. B* **40**, 546 (1989).
9. L. Pollet, N. V. Prokof'ev, B. V. Svistunov et al., *Phys. Rev. Lett.* **103**, 140402 (2009).
10. A. Paduan-Filho, X. Gratens, and N. F. Oliveira, *Phys. Rev. B* **69**, 020405 (2004).
11. S. A. Zvyagin, J. Wosnitza, C. D. Batista et al., *Phys. Rev. B* **85**, 047205 (2007).
12. A. V. Sizanov and A. V. Syromyatnikov, *J. Phys.: Cond. Matt.* **23**, 146002 (2011).
13. A. V. Sizanov and A. V. Syromyatnikov, *Phys. Rev. B* **84**, 054445 (2011).
14. K. Y. Povarov, A. Mannig, G. Perren et al., *Phys. Rev. B* **96**, 40414 (2017).
15. A. Orlova, H. Mayaffre, S. Kramer et al., *Phys. Rev. Lett.* **121**, 177202 (2018).
16. V. S. Zapf, D. Zocco, B. R. Hansen et al., *Phys. Rev. Lett.* **96**, 077204 (2006).
17. E. Batyev and L. Braginsky, *Sov. Phys. JETP* **69**, 781 (1984).
18. E. Batyev, *Sov. Phys. JETP* **62**, 173 (1985).
19. L. Yin, J. S. Xia, V. S. Zapf et al., *Phys. Rev. Lett.* **101**, 187205 (2008).
20. S. A. Zvyagin, J. Wosnitza, A. K. Kolezhuk, et al., *Phys. Rev. B* **77**, 092413 (2008).
21. T. A. Soldatov, A. I. Smirnov, K. Y. Povarov et al., *Phys. Rev. B* **101**, 104410 (2020).
22. A. S. Sherbakov and O. I. Utesov, *J. Magn. Magn. Mater* **518**, 167390 (2021).
23. A. Lopez-Castro and M. R. Truter, *J. Chem. Soc.* **245**, 1309 (1963).
24. T. Holstein and H. Primakoff, *Phys. Rev.* **58**, 1098 (1940).
25. C. J. Hamer, O. Rojas, and J. Oitmaa, *Phys. Rev.* **81**, 214424 (2010).
26. A. V. Sizanov and A. V. Syromyatnikov, *Phys. Rev. B* **84**, 054445 (2011).
27. V. N. Glazkov, *JETP Lett.* **112**, 647 (2020).

СИСТЕМА $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x = 0, 0.1$): ОТ АНТИФЕРРО- К ФЕРРОМАГНЕТИЗМУ

З. А. Казей*, М. М. Маркина, В. В. Снегирев, М. С. Столяренко

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119992, Москва, Россия

Поступила в редакцию 30 января 2023 г.,
после переработки 30 января 2023 г.
Принята к публикации 17 марта 2023 г.

Экспериментально исследована модификация магнитных и упругих свойств серии кобальтитов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x = 0, 0.1$) при небольшом контролируемом отклонении от стехиометрии x . Отмечается нетривиальное поведение магнитных свойств стехиометрического YBaCo_4O_7 , которое не согласуется с общепринятым представлением о фазовых переходах с дальним магнитным порядком. Только индуцированный внешним магнитным полем момент $\Delta M(T) = M_{FC} - M_{ZFC}$ (аналог термоостаточной намагниченности) обнаруживает аномалии при температурах T_{N1} и T_{N2} магнитных фазовых переходов, совпадающих с аномалиями модуля Юнга, тогда как на кривых магнитной восприимчивости в режимах ZFC и FC фазовые переходы практически не проявляются. При небольшом отклонении $x = 0.1$ от стехиометрии индуцированный момент ΔM возрастает на порядок, а на кривых намагничивания появляется остаточный ферромагнитный момент порядка $10^{-3} \mu_B$. Обсуждаются два сценария магнитного поведения кобальтовой подсистемы, обусловленные увеличением доли ионов Co^{3+} . Отмечается, что эволюция магнитных свойств кобальтитов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ при отклонении от стехиометрии аналогична их изменениям при переходе от Y-кобальтита к Ca-аналогу.

DOI: 10.31857/S004445102307009X
EDN:GEYXWK

1. ВВЕДЕНИЕ

Геометрически фрустрированные системы остаются предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований последних лет [1, 2]. Наиболее изученными системами являются антиферромагнетики с сеткой КагOME и структурой пирохлора, которые имеют неупорядоченные основные состояния [3, 4]. Было показано, что в этих системах различные слабые возмущения, такие как небольшие искажения структуры, взаимодействие со вторыми соседями, магнитная анизотропия и др., могут снимать или уменьшать вырождение основного состояния и благоприятствовать возникновению дальнего магнитного порядка.

Слоистые кобальтиты $\text{LnBaCo}_4\text{O}_{7+x}$, (где $\text{Ln} = \text{Y}$, Ca или редкоземельный ион), одновременно имеющие в структуре чередующиеся треугольные слои и слои КагOME, демонстрируют необычное маг-

нитное поведение, обусловленное фрустрацией обменных взаимодействий и переменной валентностью в кобальтовой подсистеме [5–10]. Слоистые кобальтиты $\text{LnBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ образуются с тяжелыми редкоземельными (РЗ) ионами, начиная с Tb, а также с немагнитными ионами Y, Ca. Стехиометрические соединения с трехвалентным ионом Ln^{3+} содержат ионы кобальта смешанной валентности Co^{2+} ($3d^7$, $S = 3/2$) и Co^{3+} ($3d^6$, $S = 2$) в соотношении 3:1, которые распределены в структуре неупорядоченно по тетраэдрическим позициям двух типов. Соотношение разновалентных ионов $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ в кобальтовой подсистеме можно варьировать с помощью неизовалентного замещения $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ или $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$, а также изменением содержания кислорода ($7 + x$).

Кристаллическая структура РЗ-кобальтитов при высоких температурах описывается гексагональной $P6_3mc$ (или тригональной $P31c$) пространственной группой [11–15]. В каркасной кристаллической структуре тетраэдры CoO_4 , объединенные общими углами, образуют упакованные периодически вдоль оси с треугольные слои и слои

* E-mail: kazei@plms.phys.msu.ru

Кагоме. В бесконечной плоской сетке из связанных треугольников фрустрации в магнитной системе приводят к вырожденному основному состоянию и отсутствию дальнего магнитного порядка даже при значительных константах обменного взаимодействия [16]. Небольшое искажение структуры в стехиометрических кобальтатах снимает фрустрацию обменных взаимодействий, что благоприятствует развитию дальнего магнитного порядка в Co -подсистеме ниже температуры T_S структурного перехода [17, 18].

Y -кобальтит, содержащий магнитные ионы одного типа, испытывает структурный переход при $T_S = 313 \text{ K}$, приводящий к понижению симметрии от гексагональной до орторомбической (пространственная группа $Pbn2_1$, $a_o \approx a_h$; $b_o \approx \sqrt{3}a_h$), и сопровождается аномалиями упругих, магнитных и транспортных свойств. Согласно нейтронным данным, ниже структурного перехода в YBaCo_4O_7 наблюдается сначала появление ближнего магнитного порядка, а затем трехмерного антиферромагнитного упорядочения в Co -подсистеме при $T_N \approx 110 \text{ K}$ с понижением симметрии до моноклинной $P112_1$ [5, 16, 19]. При дальнейшем понижении температуры наблюдаются еще один магнитный фазовый переход при $T_{N2} \sim 70 \text{ K}$ [20], который обусловлен спиновой переориентацией в Co -подсистеме [16]. Из-за фрустрированности обменных взаимодействий дальний магнитный порядок устанавливается при температуре существенно ниже парамагнитной температуры $\theta_{CW} = -508 \text{ K}$ и характеризуется сложной неколлинеарной магнитной структурой [5, 16].

Для кобальтитов с магнитными PZ -ионами температура структурного перехода T_S монотонно понижается при уменьшении радиуса PZ -иона [21–24]. Соединение $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$, также содержащее только один тип магнитных ионов, сразу кристаллизуется в ромбической фазе $Pbn2_1$, и искажение структуры для него является наибольшим в семействе кобальтитов [8]. Замещение ионов Y^{3+} на ионы Ca^{2+} приводит к изменению соотношения разновалентных ионов $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ в кобальтовой подсистеме и кардинальному изменению свойств $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ [5]. Несмотря на то, что кристаллические структуры двух кобальтитов с диамагнитными ионами кальция Ca^{2+} и иттрия Y^{3+} ниже температуры 280 K подобны, их магнитное поведение существенно различается. Искажение структуры $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$, в большей степени снимая фрустрации, способствует развитию ниже $T_C = 64 \text{ K}$ дальнего порядка с ферромагнитной компонентой (магнитные моменты кобальта ориентированы неколлинеарно). Кроме сня-

тия геометрических фрустраций на это оказывает влияние изменение соотношения между разновалентными катионами $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, а также, согласно экспериментам по нейтронной дифракции, зарядовое упорядочение разновалентных ионов кобальта с предпочтением ионов Co^{2+} к тетраэдрическим позициям Co2 и Co3 в слоях Кагоме [8].

В литературе отсутствуют систематические исследования влияния небольшого отклонения от стехиометрии на структурные, магнитные, упругие, транспортные и другие свойства семейства $\text{LnBaCo}_4\text{O}_{7+x}$. Характер изменения параметров решетки при структурном переходе, а также изменение температуры перехода и величины искажения при различных замещениях в Co - и PZ -подрешетках или отклонении от стехиометрии изучены в работах [25–27]. Влияние искажения структуры на поведение фрустрированной Co -подсистемы исследовалось для серии Y -кобальтитов с небольшим отклонением от стехиометрии [28].

Для кобальтита $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ информация о характере и температурах магнитных переходов по различным физическим свойствам весьма противоречива. Опубликованные результаты демонстрируют «завидное разнообразие» даже обычных магнитных свойств, связанное, на наш взгляд, с различным избытком x кислорода и его неоднородным распределением по объему исследуемых образцов. Кроме того, возникновение дальнего магнитного порядка в YBaCo_4O_7 при $T_{N1} \approx 105 \text{ K}$ и его изменение при $T_{N2} \approx 70 \text{ K}$ практически не проявляется на магнитной восприимчивости. Это не согласуется с общепринятыми представлениями о магнитных переходах ни в фрустрированных/низкоразмерных магнетиках, ни в спиновых стеклах. Целью настоящей работы было исследование характера и особенностей магнитных переходов в серии слоистых кобальтитов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x = 0, 0.1$) при небольшом контролируемом отклонении от стехиометрии одновременно по магнитным и упругим свойствам.

2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Исследования магнитных и упругих свойств проводились на поликристаллических образцах $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x = 0, 0.1$), синтезированных по керамической технологии. Синтез проводился в три стадии: при температурах $900, 1000$ и 1100°C с закалкой в конце отжига и промежуточным перетиранием (см. детали в [29]). На окончательном этапе спрессованные таблетки отжигались при темпера-

туре 1100 °С в течение 50–70 часов и охлаждались в выключенной печи до комнатной температуры или закаливались от 900–950 °С. Содержание кислорода в керамиках после отжига отличалось от 7.0, и для получения стехиометрических однородных образцов с $x \approx 0$ проводился отжиг в вакууме при температуре 500 °С [29, 30]. После отжига в вакууме образцы имели небольшой дефицит по кислороду, но величина отклонения x заметно уменьшалась. Для увеличения содержания кислорода проводились дополнительные отжики в кислороде или на воздухе, а изменение кислородного индекса на начальном этапе контролировалось с точностью ± 0.01 по изменению массы образца. Отожженные образцы являются, на наш взгляд, более равновесными по распределению нестехиометрического кислорода. Структурные и магнитные переходы на таких образцах, как показывают исследования, являются более резкими.

Содержание кислорода в образцах определялось йодометрическим титрованием [31] на оригинальной автоматизированной установке, управляемой компьютерной программой (более подробное описание см. в [26]). Восстановление высоковалентных ионов Co^{3+} образца до ионов Co^{2+} приводило к образованию в растворе стехиометрического количества йода, который титровался 0.02 М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, дозируемым электронной поршневой бюреткой. Точка эквивалентности определялась по скачку потенциала в процессе химической реакции при измерении ЭДС обратимого гальванического элемента. Относительная ошибка определения отклонения кислорода x от стехиометрии составляет около 1.5 %.

Температурные и полевые зависимости магнитного момента M были исследованы при помощи вибрационного магнитометра системы измерений физических свойств твердых тел PPMS-9, Quantum Design. Эксперименты проводились в интервале температур (2–320) К в полях от 0.1 кЭ до 90 кЭ в режиме непрерывной развертки температуры со скоростью 1 К/мин при постоянном поле или в режиме изменяющегося со скоростью 100 Э/с магнитного поля при постоянной температуре. Температурные зависимости $M(T)$ были исследованы при повышении температуры в двух режимах: предварительное охлаждение без поля (ZFC) или в поле 1 кЭ (FC). Дополнительные исследования $M(T)$ были проведены в интервале (150–390) К на СКВИД-магнитометре MPMS-7T, Quantum Design в тех же режимах). Модуль Юнга E измерялся методом составного резонатора на частоте около 100 кГц

в режиме стационарного состояния (точность измерения температуры ± 0.03 К) в интервале температур (80–300) К на оригинальной автоматизированной установке (более подробное описание см. в [24]).

Дополнительно были выполнены измерения намагниченности индукционным методом в импульсных магнитных полях до 280 кЭ (время возрастания поля в импульсе составляло около 3 мс). В течение импульса поля с интервалом 0.02 мс проводилась цифровая запись интегрированных сигналов с измерительной $M(t)$ и полевой $H(t)$ катушек. Программная обработка экспериментальных данных с учетом сигнала раскомпенсации измерительной катушки, который записывался в аналогичных условиях в отсутствие образца, позволяла получить сглаженные функции намагниченности $M(H)$.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Магнитные и упругие свойства системы $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$

На рис. 1 приведены кривые $\chi_M(T)$ молярной магнитной восприимчивости в поле $H = 1$ кЭ для образцов с $x = 0$ и 0.1, полученные на отогреве в режимах ZFC и FC. Для образца с $x = 0$ восприимчивость скачком уменьшается ниже температуры структурного перехода $T_S = 305$ К за счет изменения спектра и волновых функций ионов Co при искажении структуры. В области низких температур на кривых $\chi_M(T)$ виден широкий максимум, который не характерен для установления дальнего магнитного порядка. При этом кривые не обнаруживают отчетливых аномалий, связанных с магнитными переходами при T_{N1} и T_{N2} , наблюдаемых ранее, например, в нейтронных экспериментах [16, 19]. Кривые ZFC и FC совпадают при $T \geq 105$ К и начинают расходиться ниже этой температуры, однако, ход кривых остается одинаковым, и они идут практически параллельно. Это поведение качественно отличается от того, что наблюдается для спиновых стеклов в режимах ZFC и FC. Ниже температуры 10 К кривые $\chi_M(T)$ в двух режимах обнаруживают заметный и сравнимый парамагнитный вклад.

При небольшом отклонении от стехиометрии в образце с $x = 0.1$ структурный переход пропадает, а восприимчивость выше 100 К заметно уменьшается по абсолютной величине. При этом появляется острый максимум при $T = 78$ К, имеющий вид, характерный для перехода парамагнетик–ферромагнетик. Парамагнитный вклад при низких температурах также становится меньше.

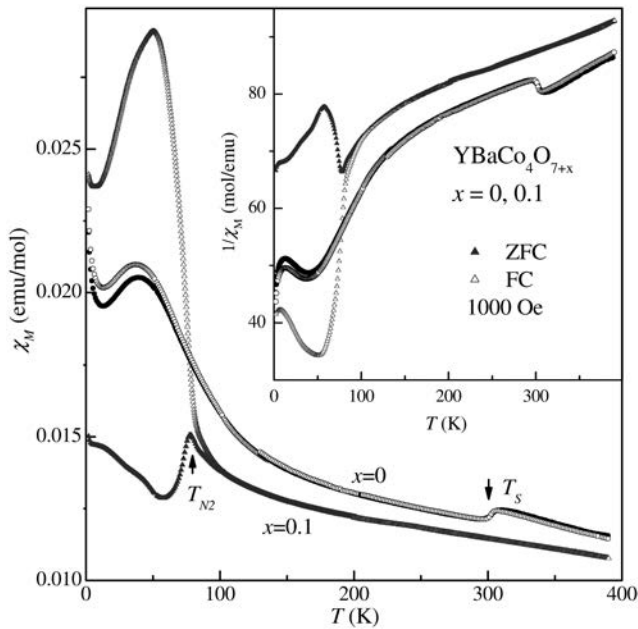


Рис. 1. Температурная зависимость молярной восприимчивости $\chi_M(T)$ и обратной молярной восприимчивости $\chi_M^{-1}(T)$ (вставка) для образцов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с различным отклонением x от стехиометрии в режимах ZFC (темные символы) и FC (светлые символы)

Сравнение кривых $\chi_M^{-1}(T)$ обратной магнитной восприимчивости для образцов с $x = 0$ и 0.1 в режиме ZFC и FC приведено на вставке рис. 1. Для стехиометрического образца выше температуры T_S восприимчивость следует обобщенному закону Кюри–Вейсса с параметрами: $\chi_0 = (3.77 \pm 0.4) \times 10^{-3}$ ед. CGSM/моль, $C = (5.94 \pm 0.6)$ ед. CGSM·K/моль, $\theta = -(335 \pm 45)$ K. Наши результаты удовлетворительно совпадают с данными [5]. Следует отметить, что оценка эффективного магнитного момента на формульную единицу $\mu_{\text{eff}} = 6.9 \mu_B$, полученная из наших расчетов, оказывается существенно заниженной по сравнению с теоретической оценкой $\mu_{\text{eff}} = 8.3 \mu_B$ в предположении, что g -фактор ионов кобальта $g = 2.0$. Оценка величины температурно-независимого вклада χ_0 оказывается положительной и на порядок большей, чем диамагнитный вклад матрицы $\chi_{\text{dia}} = -1.68 \cdot 10^{-4}$ ед. CGSM/моль, определенный по константам Паскаля. Различие в оценках параметров C и χ_0 , которые при расчетах не являются независимыми, вероятно связано с тем, что выбранный интервал для обработки (320–390) K недостаточно широк для их надежной оценки.

При понижении температуры от T_S восприимчивость образца с $x = 0$ заметно отклоняется от закона Кюри–Вейсса, что можно связать с постепенным развитием ближнего магнитного порядка,

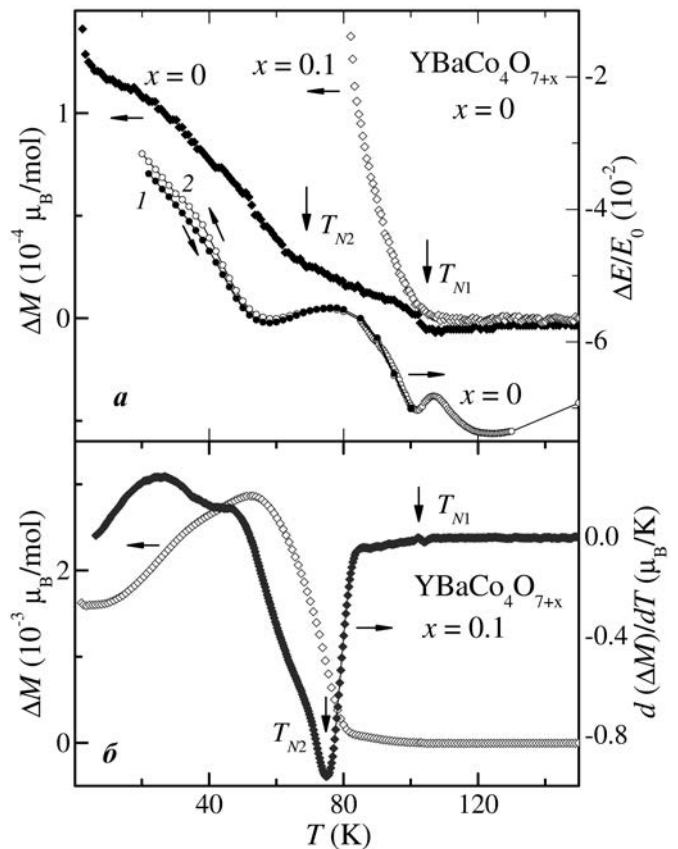


Рис. 2. а) Температурные зависимости индуцированного полем магнитного момента $\Delta M(T) = M_{FC} - M_{ZFC}$ (термоостаточная намагниченность, левая ось) и относительной величины модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0(T)$ (правая ось) для образцов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с $x = 0, 0.1$. б) Температурные зависимости индуцированного полем магнитного момента $\Delta M(T) = M_{FC} - M_{ZFC}$ (термоостаточная намагниченность, левая ось; индуцированный момент в большем масштабе показан светлыми символами на рис. а) и производной $d(\Delta M)/dT$ (правая ось) для образца $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7.1}$ с небольшим отклонением от стехиометрии

характерного для низкоразмерных и фрустрированных систем. Однако при установлении дальнего магнитного порядка выраженных аномалий на кривых $\chi_M(T)$ в режимах ZFC и FC не наблюдается. Наоборот, аномалии при характерных температурах T_{N1} и T_{N2} отчетливо видны на кривой $\Delta M(T) = M_{FC} - M_{ZFC}$ для $H = 1$ кЭ (аналог термоостаточной намагниченности), и поведение $\Delta M(T)$ типично для параметра порядка магнитного фазового перехода (рис. 2а, левая ось). Эта величина, обозначаемая далее $\Delta M(T) = M_{\text{ind}}$, соответствует магнитному моменту, наводимому магнитным полем при охлаждении, и не превышает порядка $10^{-4} \mu_B$ на молекулу YBaCo_4O_7 . Такое поведение не согласуется с общепринятым представлением о фазовых переходах с дальним магнитным порядком.

Температуры магнитных аномалий хорошо совпадают с характерными температурами, наблюдаемыми на кривых модуля Юнга $\Delta E/E_0$ для этого образца (рис. 2а, правая ось, использованы экспериментальные данные из статьи [28]). На рисунках приведены относительные изменения модуля $\Delta E(T)/E_0$ ($\Delta E(T) = E(T) - E_0$; $E_0 = E(T = 300 \text{ К})$), нормированные на значение E_0 при $T = 300 \text{ К}$, полученные при медленном охлаждении (темные точки) и медленном нагреве (светлые точки), после нескольких предварительных циклов термоциклирования без поля. Ранее для стехиометрического соединения с $x = 0$ было обнаружено, что тепловое расширение ниже структурного перехода кроме фононного имеет дополнительный магнитоупругий вклад, связанный с постепенным развитием ниже T_S ближнего магнитного порядка [32]. Ниже температуры 100 К для этого образца за счет магнитоупругого вклада наблюдалось отрицательное тепловое расширение, обусловленное установлением дальнего магнитного порядка. Таким образом, на магнитных и упругих свойствах отожженных стехиометрических образцов YBaCo_4O_7 видны слабо выраженные аномалии при температурах T_{N1} и T_{N2} , которые совпадают с температурами магнитных переходов по нейтронным данным [5] и результатам измерения теплового расширения [32].

Для образца с $x = 0.1$ аномалия, связанная со структурным переходом, пропадает и кривая $\chi_M^{-1}(T)$ спрямляется в интервале (250–320) К (вставка на рис. 1). Это согласуется с отсутствием искажения структуры в этом образце вплоть до низких температур. Попытка описать в этой области поведение восприимчивости обобщенным законом Кюри–Вейсса дает нефизичные значения параметров, в частности, величина C возрастает в 20 раз по сравнению со значением для $x = 0$, а ошибка в её оценке достигает 50% величины. Мы полагаем, что закон Кюри–Вейсса в этой области температур не выполняется, поскольку в веществе уже сформирован ближний магнитный порядок за счет очень сильных антиферромагнитных взаимодействий.

Существенное отличие в поведении кривых $\chi_M^{-1}(T)$ для образцов с $x = 0$ и 0.1 наблюдается ниже температуры 100 К (рис. 1). Для образца с $x = 0.1$ кривые ZF и ZFC сильно расходятся и видна выраженная аномалия при T_{N2} . Разница магнитных моментов $\Delta M(T)$ в режимах FC и ZFC также резко возникает при T_{N1} (рис. 2а, левая ось), при этом максимальная величина наведенного момента $\Delta M = M_{ind} \sim 3 \cdot 10^{-3} \mu_B$ на порядок больше

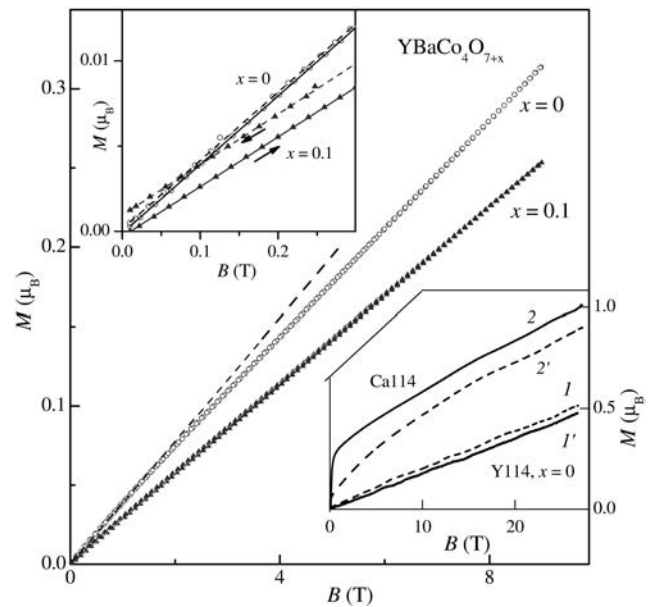


Рис. 3. Намагниченность образцов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с различным отклонением x от стехиометрии при $T = 2 \text{ К}$. На вставках показана намагниченность в слабых (верхняя вставка, $T = 2 \text{ К}$) и сильных (нижняя вставка, YBaCo_4O_7 : кривая 1 — $T = 80 \text{ К}$, 1' — $T = 160 \text{ К}$; $\text{CaBaCo}_4\text{O}_{7+x}$: кривая 2 — $T = 60 \text{ К}$, 2' — $T = 65 \text{ К}$) магнитных полях

(рис. 2б, левая ось). Обе характерные температуры T_{N1} и T_{N2} лучше видны на производной наведенного момента $d(\Delta M)/dT$ (рис. 2б, правая ось). Отметим также, что на температурной зависимости производной $d(\Delta M)/dT$ хорошо видны дополнительные аномалии типа размытых максимумов при температурах $T \sim 20, 40$ и, возможно, 65 К.

Кардинальное изменение наблюдается и в поведении упругих свойств при отклонении от стехиометрии, как показали наши исследования [28]. Отсутствие искажения структуры и, соответственно, сохранение фрустрации затрудняют развитие дальнего магнитного порядка в нестехиометрических образцах. Отсутствие дальнего магнитного порядка в образцах $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с $x \sim 0.1$ приводит к тому, что аномалии на зависимостях $\Delta E(T)/E_0$ при температуре T_{N1} быстро размываются и пропадают. Можно обнаружить только их следы на производной $dE(T)/dT$.

Сравнение кривых намагничивания $M(B)$ для образцов с $x = 0$ и 0.1 при 2 К приведено на рис. 3. Кривые $M(B)$ для двух образцов остаются линейными вплоть до полей 90 кЭ; небольшая нелинейность $M(B)$ для образца с $x = 0$ в полях до 20 кЭ связана, на наш взгляд, с парамагнитным вкладом ниже 10 К. При отклонении от стехиометрии наклон кривой намагничивания в промежуточных по-

лях уменьшается в соответствии с уменьшением начальной восприимчивости. Однако при этом появляется небольшой остаточный момент около $0.001\mu_B$ (верхняя вставка на рис. 3). Для стехиометрического образца остаточный момент не наблюдается. Измерения в импульсных магнитных полях показывают, что кривая намагничивания стехиометрического образца остается линейной вплоть до полей 300 кЭ и мало меняется при увеличении температуры от 80 до 210 К (нижняя вставка на рис. 3; кривые 1, 1'). При этом намагниченность не превышает $0.5\mu_B$ на формульную единицу и далека от насыщения $M_S = 13\mu_B/\text{форм.ед.}$ Последнее значение получено в предположении высокоспиновых состояний ионов Co^{2+} и Co^{3+} в тетраэдрической координации и без учета орбитального вклада с фактором $g = 2.0$. Это факт также свидетельствует о сильных антиферромагнитных взаимодействиях в кобальтовой подсистеме.

Эволюция магнитных свойств серии кобальтитов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x = 0, 0.1$) при отклонении от стехиометрии аналогична их изменениям при переходе от Y- к Ca-кобальтиту. Для этих двух кобальтитов стехиометрического состава соотношение разновалентных ионов $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ в кобальтовой подсистеме составляет 3 : 1 и 2 : 2 соответственно. При этом для Ca-кобальтита характерны дальний магнитный порядок при $T < T_C \approx 64\text{ К}$ с небольшой ферромагнитной компонентой за счет отклонения магнитных моментов от коллинеарной антиферромагнитной структуры (нижняя вставка на рис. 3). Увеличение кислородного индекса x в системе $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ приводит к увеличению концентрации ионов Co^{3+} и изменению соотношения до $(3 - 2x) : (1 + 2x) \approx 2.8 : 1.2$ ближе к Ca-кобальтиту. В системе разновалентных магнитных ионов $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, вообще говоря, возможно появление механизма двойного обмена Зинера с ферромагнитным взаимодействием. Такой механизм наблюдался, например, в системе твердых растворов $(\text{La}_x\text{R}_{1-x})(\text{Mn}_x^{3+}\text{Mn}_{1-x}^{4+})\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Ca, Ba, Sr}$) со структурой перовскита с разновалентными ионами $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ [33]. Соединения этой системы в определенной области концентраций x ферромагнитны, тогда как предельные составы с $x = 0$ и 1.0 являются типично антиферромагнитными.

В случае нестехиометрического Y-кобальтита с $x = 0.1$, аналогично Ca-кобальтиту, также наблюдается выраженная аномалия на кривой $\chi_M^{-1}(T)$, характерная при установлении дальнего магнитного порядка ферро-типа и одновременно появление слабого индуцированного полем ферромагнитного мо-

мента. При этом возможны два сценария поведения кобальтовой подсистемы в серии $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$. За счет увеличения концентрации ионов Co^{3+} , имеющего больший эффективный магнитный момент, намагниченность растет, и в антиферромагнитной структуре возникает нескомпенсированный ферромагнитный момент. Однако очень малая величина момента может альтернативно означать появление в антиферромагнитной матрице микрообластей с ферромагнитными свойствами. Такая ситуация часто описывается в модели Гриффитса. Из-за особенностей фазовой диаграммы для кобальтитов действительно типично при синтезе и последующей термообработке разделение на фазы с различным значением кислородного индекса x [14].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе обнаружена кардинальная модификация магнитных и упругих свойств кобальтитов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x = 0, 0.1$) и характера магнитных переходов при небольшом контролируемом отклонении от стехиометрии. Искривление структуры при фазовом переходе в серии кобальтитов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ снимает фрустрацию обменных взаимодействий и должно, в принципе, благоприятствовать последующему установлению дальнего магнитного порядка в кобальтовой подсистеме ниже T_S [17, 18]. Магнитные свойства стехиометрического отожженного образца YBaCo_4O_7 обнаруживают нетривиальное поведение, которое не согласуется с общепринятым представлением о фазовых переходах с дальним магнитным порядком. Установление дальнего магнитного порядка и его изменение практически не проявляются на кривых магнитной восприимчивости в режимах ZFC и FC. Однако на кривой наведенного магнитного момента $\Delta M = M_{FC} - M_{ZFC}$ (термоостаточная намагниченность) отчетливо видны слабые аномалии при температурах T_{N1} и T_{N2} и поведение ΔM типично для параметра порядка магнитного фазового перехода. При этом аномалии на упругих характеристиках стехиометрического образца YBaCo_4O_7 при температурах T_{N1} и T_{N2} являются достаточно выраженными. Таким образом, заметные аномалии при магнитных переходах видны, как правило, на макроскопических свойствах, чувствительных к магнитоупругому взаимодействию, таких как модули упругости и тепловое расширение [32].

При небольшом отклонении от стехиометрии $x \sim 0.1$ структура остается гексагональной неискаженной вплоть до низких температур, что сказыва-

ется на установлении дальнего магнитного порядка. Индуцированный момент ΔM в кобальтовой подсистеме возрастает на порядок, а на кривых намагничивания появляется остаточный ферромагнитный момент порядка $0.001\mu_B$. Таким образом, эволюция магнитных свойств кобальтитов $YBaCo_4O_{7+x}$ при отклонении от стехиометрии аналогична их изменениям при переходе от Y-кобальтита к Ca-аналогу.

Финансирование. Исследования М. М. Маркиной выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант №22-43-02020).

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Schiffer, and A. P. Ramirez, *Comments Condens. Matter Phys.* **18**, 21 (1996).
2. M. J. Harris and M. P. Zinkin, *Mod. Phys. Lett. B* **10**, 417 (1996).
3. J. N. Reimers and A. J. Berlinsky, *Phys. Rev. B* **48**, 9539 (1993).
4. P. Lecheminant, B. Bernu, C. Lhuillier, L. Pierre, and P. Sindzingre, *Phys. Rev. B* **56**, 2521 (1997).
5. L. C. Chapon, P. G. Radaelli, H. Zheng et al., *Phys. Rev. B* **74**, 172401 (2006).
6. P. Manuel, L. C. Chapon, P. G. Radaelli et al., *Phys. Rev. Lett.* **103**, 037202 (2009).
7. W. Schweika, M. Valldor, and P. Lemmens, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 067201 (2007).
8. V. Caignaert, V. Pralong, A. Maignan et al., *Solid State Commun.* **149**, 453 (2009).
9. V. Caignaert, V. Pralong, V. Hardy et al., *Phys. Rev. B* **81**, 094417 (2010).
10. K. Singh, V. Caignaert, L. C. Chapon et al., *Phys. Rev. B* **86**, 024410 (2012).
11. E. A. Juarez-Arellano, A. Friedrich, D. J. Wilson et al., *Phys. Rev. B* **79**, 064109 (2009).
12. E. V. Tsipis, J. C. Waerenborgh, M. Avdeev et al., *J. Sol. St. Chem.* **182**, 640 (2009).
13. Л. П. Козеева, М. Ю. Каменева, А. И. Смоленцев и др., *ЖСХ* **6**, 1108 (2008).
14. A. Huq, J. F. Mitchell, H. Zheng et al., *J. Sol. St. Chem.* **179**, 1136 (2006).
15. D. D. Khalyavin, L. C. Chapon, P. G. Radaelli et al., *Phys. Rev. B* **80**, 144107 (2009).
16. D. D. Khalyavin, P. Manuel, B. Ouladdiaf et al., *Phys. Rev. B* **83**, 094412 (2011).
17. M. Markina, A. N. Vasiliev, N. Nakayama et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **332**, 1249 (2010).
18. M. Valldor, Y. Sanders, and W. Schweika, *J. Phys.: Confer. Ser.* **145**, 012076 (2009).
19. M. J. R. Hoch, P. L. Kuhns, S. Yuan et al., *Phys. Rev. B* **87**, 064419 (2013).
20. M. Soda, Y. Yasui, T. Moyoshi et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 054707 (2006).
21. N. Nakayama, T. Mizota, Y. Ueda et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **300**, 98 (2006).
22. V. Caignaert, A. Maignan, K. Singh et al., *Phys. Rev. B* **88**, 174403, (2013).
23. A. Maignan, V. Caignaert, D. Pelloquin et al., *Phys. Rev. B* **74**, 165110 (2006).
24. З. А. Казей, В. В. Снегирев, А. С. Андреев и др., *ЖЭТФ* **140**, 282 (2011).
25. З. А. Казей, В. В. Снегирев, М. С. Столяренко, *Письма в ЖЭТФ* **112**, 189 (2020).
26. З. А. Казей, В. В. Снегирев, М. С. Столяренко, *ЖЭТФ* **160**, 689 (2021).
27. З. А. Казей, В. В. Снегирев, М. С. Столяренко, *ЖЭТФ* **162**, 767 (2022).
28. З. А. Казей, В. В. Снегирев, Л. П. Козеева и др., *ЖЭТФ* **153**, 782 (2018).
29. Л. П. Козеева, М. Ю. Каменева, А. Н. Лавров и др., *Неорганические материалы* **49**, 668 (2013).
30. А. В. Алексеев, М. Ю. Каменева, Л. П. Козеева и др., *Известия РАН. Сер. физическая* **77**, 173 (2013).
31. M. Karppinen, M. Matvejeff, K. Salomaki et al., *J. Mater. Chem.* **12**, 1761 (2002).
32. З. А. Казей, В. В. Снегирев, М. С. Столяренко и др., *ФТТ* **64**, 1766 (2022).
33. G. H. Jonker and J. H. Van Santen, *Physica* **16**, 599 (1950).

ЭЛЕКТРОННАЯ ЗОННАЯ СТРУКТУРА, АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ И ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В La_2CuO_4

В. Г. Орлов ^{a,b*}, Г. С. Сергеев ^a

^a Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия

^b Московский физико-технический институт
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 18 ноября 2022 г.,
после переработки 6 марта 2023 г.
Принята к публикации 9 марта 2023 г.

В рамках метода функционала плотности с помощью комплекса программ WIEN2k выполнены расчеты электронной зонной структуры орторомбической фазы соединения La_2CuO_4 , являющегося исходным для нескольких семейств высокотемпературных сверхпроводников. Вычисления проводились с использованием двух обменно-корреляционных функционалов: первый представлял собой сумму модифицированного Траном и Блахой обменного потенциала Беке и Джонсона и корреляций в локальном приближении, в качестве второго был выбран функционал Пердью–Бурке–Эрнзерхофа. Расчеты с учетом спиновой поляризации выявили наличие антиферромагнитного основного состояния орторомбического La_2CuO_4 . В случае использования первого функционала найдены магнитный момент атомов меди $M_{\text{Cu}} = 0.725\mu_B$ и полупроводниковая щель $E_g = 2\text{ эВ}$, а во втором случае $M_{\text{Cu}} = 0.278\mu_B$ и $E_g = 0$. Результаты расчетов оптических свойств орторомбического La_2CuO_4 — функции энергетических потерь электронов, действительной части оптической проводимости и коэффициента отражения, оказались в хорошем согласии с экспериментальными данными. Рассчитанное пространственное распределение зарядовой плотности в орторомбическом La_2CuO_4 было проанализировано с целью выявления седловых критических точек, параметры которых дают возможность классифицировать тип химической связи в кристалле. Совокупность параметров критических точек в орторомбическом La_2CuO_4 была аналогична найденной нами ранее в тетрагональном La_2CuO_4 и родственных высокотемпературных сверхпроводниках. В частности, положительный знак лапласиана зарядовой плотности в критических точках типа bond, в соответствии с классификацией типов химической связи, принятой в «Квантовой теории атомов в молекулах и кристаллах» Бадера, свидетельствует об отсутствии ковалентной связи в La_2CuO_4 .

DOI: 10.31857/S00044451023070106

EDN:GFHEAW

1. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на активные исследования, ведущиеся в области высокотемпературной сверхпроводимости после ее открытия [1], в настоящее время отсутствует единая точка зрения на микроскопический механизм ее возникновения [2]. Одним из наиболее обсуждаемых вопросов относительно природы купратных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) в семействах $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ [1, 3, 4], $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [4–6] и $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ (см. работу [7] и

ссылки в ней), полученных на основе соединения La_2CuO_4 , является связь между сверхпроводимостью и антиферромагнетизмом [8].

Соединение La_2CuO_4 при высокой температуре (около 1000 К) имеет тетрагональную кристаллическую решетку [9], симметрия которой описывается пространственной группой $I4/mmm$ (№ 139 [10]). При охлаждении до 523 К решетка становится орторомбической [9] с пространственной группой $Cmce$, D_{2h}^{18} (№ 64 [10]).

В ранних теоретических работах электронная зонная структура тетрагональной фазы La_2CuO_4 рассчитывалась близкими по своей формулировке методами DFT (density functional theory), LAPW (linear augmented plane wave) [11] и FLAPW (full

* E-mail: valeryorlov3@gmail.com

potential linearized augmented plane wave) [12]. Обмен и корреляции в электронной подсистеме учитывались в работах [11, 12] в локальном по электронной плотности приближении LDA (local density approximation). Серьезным несоответствием экспериментальным данным о наличии полупроводниковой щели в La_2CuO_4 был металлический характер полученной [11, 12] электронной зонной структуры La_2CuO_4 — уровень Ферми пересекал верхнюю валентную зону, образованную гибридизованными состояниями d -электронов меди и p -электронов кислорода. Данный факт активно обсуждался как авторами работ [11, 12], так и в последующих обзорах (см., например, [13]).

Вторым сложным для теоретического описания вопросом является антиферромагнитный (АФМ) характер основного состояния орторомбической фазы La_2CuO_4 , а также экспериментальная величина магнитного момента атомов меди $M_{\text{Cu}} \approx (0.5\text{--}0.6)\mu_B$ [14, 15]. В качестве причины обнаруженного несоответствия между полупроводниковым АФМ-характером основного состояния La_2CuO_4 и отсутствием щели в теоретических работах [11, 12], а также невозможностью получить АФМ-состояние в La_2CuO_4 в рамках приближения LSDA (local spin density approximation) [16] назывались сильные корреляции в CuO_2 -плоскостях La_2CuO_4 , не учитываемые в приближениях LDA и LSDA. Различные варианты модели Хаббарда [17–19], а также обобщенное приближение сильной связи (generalized tight-binding approximation) (см. работу [20] и ссылки в ней), учитывающие такие корреляции, хотя и не являются теоретическими *ab initio*-методами, но они дают возможность понять физику сложных явлений в ВТСП-материалах.

В рамках DFT-метода также появилась расчетная схема с обменно-корреляционным функционалом LSDA+ U [21, 22], учитывающая кулоновское отталкивание U двух d -электронов с противоположно направленными спинами на одном и том же атоме Cu. При этом в случае использования в работе [22] только LSDA полупроводниковая щель в La_2CuO_4 отсутствовала, в то время как функционал LSDA+ U дал щель, равную 1.65 эВ и магнитный момент на атоме меди $M_{\text{Cu}} = 0.62\mu_B$.

Оптимальный выбор обменно-корреляционного функционала для расчетов физических свойств в рамках DFT по-прежнему остается сложной проблемой. С целью устранения недостатков функционала LSDA были разработаны обменно-корреляционные функционалы, удовлетворяющие

целому ряду нормировочных условий [16, 23]. Одним из наиболее часто используемых для расчетов обменно-корреляционных функционалов является основанный на обобщенном градиентном приближении (generalized gradient approximation, GGA)) функционал PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [24], представляющий собой второй по сложности обменно-корреляционный функционал из ряда используемых в DFT [16, 23]. В работе [25] с помощью функционала PBE для орторомбической фазы La_2CuO_4 были получены следующие результаты: $M_{\text{Cu}} = 0.273\mu_B$ и энергетическая щель $E_g = 0.026$ эВ.

Гибридные обменно-корреляционные функционалы B3LYP (Becker–3–Lee–Yang–Parr) [26, 27] и HSE06 (Heyd–Scuseria–Ernzerhof) [28], не содержащие параметра U , позволили получить в рамках DFT-метода полупроводниковую щель в La_2CuO_4 порядка 2 эВ [29, 30]. В работах [25, 31] исследовалась электронная структура и магнитные свойства La_2CuO_4 с помощью расчетов, проведенных в рамках DFT с использованием обменно-корреляционного функционала SCAN (strongly constraint and appropriately normed semilocal density functional) [32]. Функционал SCAN относится к meta-GGA функционалам [16, 23]. Основная его особенность состоит в том, что он учитывает не только электронные спиновые плотности и их градиенты в приближении GGA, но также и плотность кинетической энергии электронов, рассчитанную с помощью кон-шэмовских орбиталей. Для орторомбической фазы La_2CuO_4 в работах [25, 31] получены значения $M_{\text{Cu}} = 0.49\mu_B$ и $E_g = 1.0$ эВ.

В работах [25, 29–31] основное внимание при исследовании электронной структуры La_2CuO_4 уделялось состояниям d -электронов меди и p -электронов кислорода, расположенным в верхней части валентной зоны вблизи уровня Ферми. Данная информация важна для ответов на вопросы, в каких состояниях появляются дырки при допировании La_2CuO_4 атомами Ba или Sr с целью инициации перехода полупроводник–металл и каков механизм высокотемпературной сверхпроводимости. Для более полного понимания особенностей структуры и свойств La_2CuO_4 желательно иметь информацию о его электронной структуре в широком интервале энергий, включающем как валентные электроны, так и незаполненные состояния зоны проводимости. Для получения такой информации нами были проведены расчеты электронной зонной структуры и магнитных свойств орторомбической фазы La_2CuO_4 с использованием программного комплекса WIEN2k [33, 34], ос-

нованном на методе DFT «Присоединенные плоские волны плюс локальные орбитали» (an augmented plane wave + local orbitals). В качестве обменного потенциала был выбран модифицированный Траном и Блахой [35] обменный потенциал Беке и Джонсона (mBJ), который, как и функционал SCAN и обменно-корреляционные функционалы B3LYP и HSE06, включает в себя плотность кинетической энергии электронов. Корреляции учитывались в приближении LDA [36]. Потенциал mBJ дает величины энергетических щелей в полупроводниках и оксидах, близкие к экспериментальным [37]. В работе [38] была проведена апробация потенциала mBJ в расчетах электронной структуры большого количества полупроводниковых и диэлектрических веществ, а также антиферромагнитного соединения CaCuO_2 . В [38] было отмечено, что электронная структура исследованных веществ описывалась при использовании потенциала mBJ лучше, чем с помощью функционала PBE. Потенциал mBJ также позволил правильно воспроизвести основное АФМ-состояние CaCuO_2 [38]. В настоящей работе расчеты электронной структуры и исследование магнитных свойств La_2CuO_4 для сравнения проводились и с функционалом PBE.

Обменный потенциал mBJ использовался нами ранее для расчетов электронной зонной структуры и анализа особенностей в распределении зарядовой плотности в халькогенидах висмута и сурьмы, пниктидах железа, купратах и изготовленных на их основе ВТСП [39–41]. В работе [39] была выявлена корреляция между температурой сверхпроводящего перехода T_c и величиной лапласиана зарядовой плотности в критической точке типа bond с наибольшей величиной заряда. В методе «Квантовая теория атомов в молекулах и кристаллах», впервые предложенном Бадером [42–44], критической точкой типа bond (BCP) называется седловая точка в распределении зарядовой плотности, в которой градиент зарядовой плотности равен нулю, два из трех главных значений матрицы вторых производных зарядовой плотности по координатам (матрицы Гессе) отрицательны, а третье главное значение матрицы Гессе положительно. В [39] было также показано, что как у исходных для получения ВТСП-соединений моноклинного $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и тетрагонального La_2CuO_4 , так и у самих ВТСП знаки лапласианов зарядовой плотности для всех ВСР положительны. Согласно классификации типов химической связи, принятой в [42–44], положительный знак лапласиана зарядовой плотности в ВСР говорит об отсутствии ковалентной связи в соединении. В работах [39–41] так-

же указывалось на возможность флуктуаций зарядовой плотности в исходных материалах и ВТСП-соединениях, поскольку количество ВСР N_{at} , приходящееся на неэквивалентные атомы в формульных единицах, превышало число валентных электронов в атомах, входящих в состав соединений. В настоящей работе на основе результатов расчетов электронной зонной структуры орторомбического La_2CuO_4 найдены критические точки в распределении зарядовой плотности и проведен анализ их параметров.

2. МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Расчеты электронной зонной структуры орторомбической модификации La_2CuO_4 проводились для экспериментальных значений параметров решетки $a = 5.3614 \text{ \AA}$, $b = 13.1538 \text{ \AA}$, $c = 5.402 \text{ \AA}$ и координат позиций атомов в элементарной ячейке [9], см. табл. 1.

В табл. 1 приведены координаты одной из позиций данного типа в долях от соответствующего параметра решетки. В работе [9] был выбран вариант элементарной ячейки, в котором по вертикали направлена ось y , а плоскость xz является горизонтальной. При этом в элементарной ячейке находятся 28 атомов (4 формульных единицы La_2CuO_4).

Для расчетов со спиновой поляризацией решетка орторомбической модификации La_2CuO_4 , описываемая симметрией пространственной группы $Cmce$ № 64 [10], была разбита на две подрешетки, каждая из которых описывалась симметрией моноклинной пространственной группы $P2_1/c$ № 14 [10] с углом между осями a и c , равным 90° . При этом атомы Cu, занимавшие в орторомбической элементарной ячейке позиции типа $4a$ (см. табл. 1) с координатами $(0, 0, 0)$, $(0, 1/2, 1/2)$, $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$, разделились на два типа — Cu(1) и Cu(2). Атомы Cu(1) в первой подрешетке располагаются в позициях типа $2a$ пространственной группы $P2_1/c$ с ко-

Таблица 1. Параметры позиций, занимаемых атомами в элементарной ячейке орторомбической фазы La_2CuO_4 [9]

Атом	Тип позиции	x/a	y/b	z/c
La	$8f$	0	0.3616	0.01
Cu	$4a$	0	0	0
O1	$8e$	0.25	0.007	0.25
O2	$8f$	0	0.183	0.97

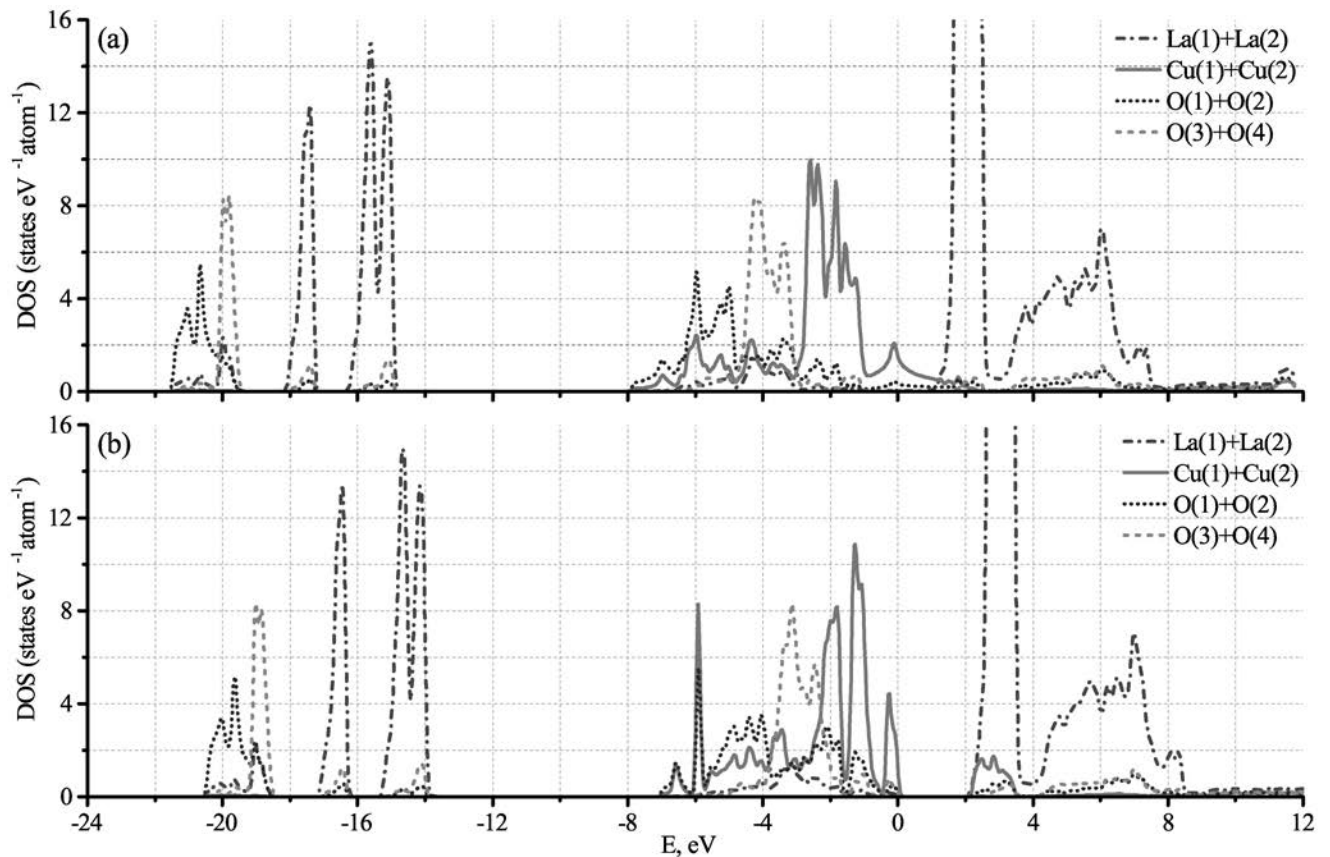


Рис. 1. (В цвете онлайн) Плотности энергетических состояний для атомов, входящих в состав орторомбической фазы La_2CuO_4 , рассчитанные без учета спиновой поляризации (a) и с учетом спиновой поляризации (b)

ординатами $(0, 0, 0)$ и $(0, 1/2, 1/2)$, а атомы $\text{Cu}(2)$ во второй подрешетке — в позициях типа $2d$ с координатами $(1/2, 0, 1/2)$ и $(1/2, 1/2, 0)$. Остальные атомы, входящие в состав La_2CuO_4 и занимающие восьмикратные позиции (см. табл. 1) в орторомбической фазе, стали занимать четырехкратные позиции типа $4e$ пространственной группы $P2_1/c$ [10] в двух подрешетках: $\text{La}(1)$, $\text{O}(1)$ и $\text{O}(2)$ в первой подрешетке и $\text{La}(2)$, $\text{O}(3)$ и $\text{O}(4)$ во второй подрешетке. Расчеты электронной структуры и магнитных свойств La_2CuO_4 проводились с использованием комплекса программ WIEN2k [33,34], обменного потенциала mBJ [35] и LDA-корреляций [36], а также с обменно-корреляционным функционалом PBE [24].

Магнитный момент атомов $\text{Cu}(1)$ первой подрешетки, в соответствии с экспериментальными данными [14], был параллелен положительному направлению оси c , а у атомов $\text{Cu}(2)$ второй подрешетки магнитный момент был направлен в противоположную сторону. В случае обменного потенциала mBJ и LDA-корреляций минимуму энергии соответствовал магнитный момент на атомах меди $M_{\text{Cu}} = 0.725\mu_B$, а для функционала PBE — $M_{\text{Cu}} = 0.278\mu_B$.

Большое количество атомов в элементарной ячейке орторомбического La_2CuO_4 делает слишком сложной для восприятия картину валентных зон и зон электронов проводимости. Для наглядности результаты расчетов электронной структуры с использованием обменного потенциала mBJ и LDA-корреляций представлены на рис. 1 в виде вклада в плотность энергетических состояний (DOS) для каждого типа атомов, входящих в состав соединения. На рис. 1a показаны результаты расчетов, выполненные без учета спиновой поляризации, а на рис. 1b — результаты расчетов с учетом спиновой поляризации.

Перечислим основные особенности DOS La_2CuO_4 на рис. 1. Прежде всего следует отметить, что обменный потенциал mBJ дает энергетическую щель $E_g \approx 2$ эВ только при учете спиновой поляризации. Полученная теоретическая величина E_g находится в согласии с экспериментальными спектроскопическими данными [45–48]. На рис. 1a уровень Ферми пересекает зоны d -электронов меди и p -электронов кислорода $\text{O}(1)$ так же, как в работах [11, 12]. Расчеты с функционалом PBE

не выявили отличной от нуля E_g как без учета спиновой поляризации, так и с ее учетом.

На рис. 1b ширина верхней валентной полосы равна примерно 7 эВ, а состав электронных состояний этой полосы в АФМ La_2CuO_4 (d -электроны двух сортов меди $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$, p -электроны всех сортов кислорода $\text{O}(1)$, $\text{O}(2)$ и $\text{O}(3)$, $\text{O}(4)$) хорошо согласуется с результатами рентгеновской (XPS) и ультрафиолетовой (UPS) фотоэлектронных спектроскопий орторомбической фазы La_2CuO_4 [49–51]. Энергии (14–17 эВ) валентных $5p$ -состояний $\text{La}(1)$ и $\text{La}(2)$, а также валентных $2s$ -электронов всех сортов кислорода (19–20 эВ) находят подтверждение в XPS- и UPS-спектрах сверхпроводящих образцов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ [52–54]. К валентным состояниям следует отнести и $5s$ -электроны La с энергией около 30 эВ, DOS которых не показана на рис. 1. Несмотря на большую энергию связи, эти электроны дают вклад в распределение зарядовой плотности в La_2CuO_4 , а также участвуют в межзонных переходах, проявляющихся в оптических свойствах [47].

Незаполненные состояния электронов в зоне проводимости АФМ La_2CuO_4 на рис. 1b представлены электронами лантана $4f$ (2–4 эВ) и $5d$ (4–8.5 эВ), электронами меди $3d$ (2–3.5 эВ) и электронами кислорода $2p$ (2–3.5, 4–8 эВ).

Для проверки адекватности найденной электронной зонной структуры орторомбической фазы La_2CuO_4 нами были проведены расчеты оптических свойств данного соединения, в которых непосредственно участвуют межзонные переходы: функции энергетических потерь электронов $L_{\alpha\alpha}$, действительной части оптической проводимости $\sigma_{\alpha\beta}$ и коэффициента отражения $R_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = x, y, z$). Для расчетов был использован пакет программ OPTIC [55], включенный в комплекс программ WIEN2k [33, 34], рассматривающий в качестве входных данных рассчитанные волновые функции и энергии валентных электронов и электронов зоны проводимости. Пакет OPTIC сначала вычисляет мнимую часть тензора диэлектрической проницаемости [56]:

$$\varepsilon_2^{\alpha\beta} = \frac{4\pi e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,f} \frac{2d^3 k}{(2\pi)^3} \langle ik | P_\alpha | fk \rangle \langle fk | P_\beta | ik \rangle \times \\ \times f_i^k (1 - f_f^k) \delta(E_f^k - E_i^k - \hbar\omega), \quad (1)$$

где индексы « i » и « f » обозначают начальное (в валентной зоне) и конечное (в зоне проводимости) состояния, $|ik\rangle$ — собственная функция с волновым вектором k и индексом зоны i , E_i^k — соответствующее собственное значение, f_i^k — фермиевская функция распределения, P_α — компонента оператора

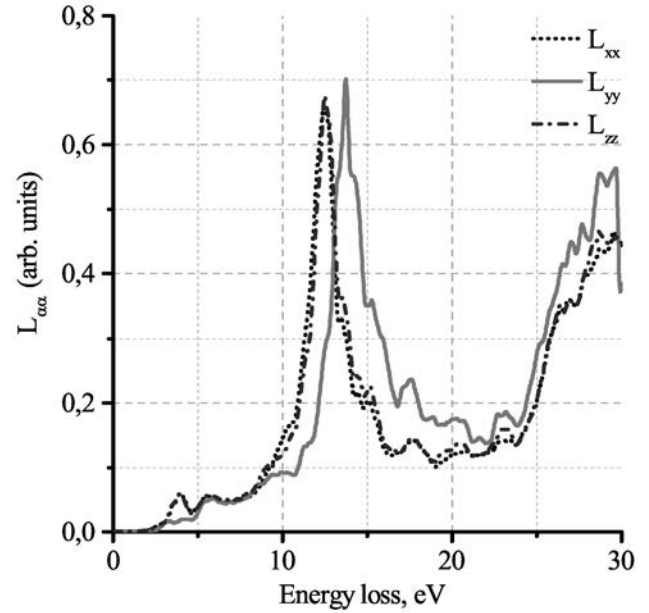


Рис. 2. (В цвете онлайн) Функции энергетических потерь $L_{\alpha\alpha}$ электронов орторомбической АФМ-фазы La_2CuO_4

импульса. Далее с помощью соотношения Крамерса–Кронига находится действительная часть тензора диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1^{\alpha\beta}$, и по известным формулам — остальные оптические функции [55]:

$$L_{\alpha\alpha} = -\text{Im} \left(\frac{1}{\varepsilon^{\alpha\alpha}(\omega)} \right), \\ \sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \text{Im}(\varepsilon^{\alpha\beta}), \quad (2) \\ R_{\alpha\alpha} = \frac{(n_{\alpha\alpha} - 1)^2 + k_{\alpha\alpha}^2}{(n_{\alpha\alpha} + 1)^2 + k_{\alpha\alpha}^2},$$

где $n_{\alpha\beta}$ и $k_{\alpha\beta}$ — действительная и мнимая части комплексного показателя преломления $N_{\alpha\beta}$ [55]. Результаты вычисления функции энергетических потерь электронов орторомбической АФМ-фазы La_2CuO_4 представлены на рис. 2.

Рассчитанные графики $L_{\alpha\alpha}$ на рис. 2 качественно и количественно воспроизводят экспериментальные данные, полученные в работе [47] с помощью спектроскопии высокого разрешения энергетических потерь электронов для стехиометрического образца орторомбического La_2CuO_4 . Первый размытый максимум в области малых энергий был интерпретирован [47] как межзонные переходы между заселенными кислородными $2p$ -зонами и свободными $3d$ -зонами меди. Интенсивный максимум в области энергий 12–13 эВ приписывался [47] межзонным переходам $\text{O}2p \rightarrow \text{La}5d/4f$, а второй интенсивный максимум на 29.4 эВ трактовался как объемный плазмон, обусловленный осцилляциями всех валент-

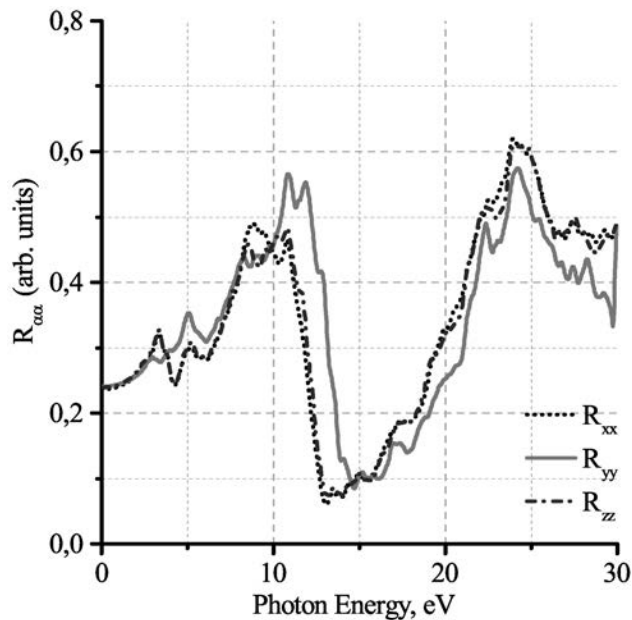


Рис. 3. (В цвете онлайн) Коэффициенты отражения $R_{\alpha\alpha}$ орторомбической АФМ-фазы La_2CuO_4

ных электронов. Как следует из рис. 2, в области энергий между 5 и 11 эВ на графиках $L_{\alpha\alpha}$ имеется еще несколько размытых особенностей, в которые дают вклад переходы $\text{Cu } 3d \rightarrow \text{La } 4f$. Большое количество особенностей на кривых $L_{\alpha\alpha}$ на рис. 2 в области энергий от 15 до 30 эВ, включая второй интенсивный максимум, может быть объяснено межзонными переходами $\text{La } 5p \rightarrow \text{La } 5d$, $\text{O } 2s \rightarrow \text{O } 2p$, $\text{La } 5s \rightarrow \text{O } 2p$ и $\text{O } 2s \rightarrow \text{Cu } 4p$.

Наличие межзонных переходов в La_2CuO_4 с энергиями от 15 до 30 эВ подтверждается и в измерениях коэффициента отражения, выполненных в работах [57, 58] для различных направлений поляризации падающего излучения. Результаты наших расчетов коэффициента отражения, представленные на рис. 3, находятся в качественном согласии с экспериментальными данными [57, 58].

Хорошо согласуются с экспериментальными данными [57] и результаты расчетов действительной части оптической проводимости La_2CuO_4 , показанные на рис. 4.

Таким образом, можно считать, что полученные нами с помощью комплекса программ WIEN2k [33, 34] и с использованием обменного потенциала mBJ [35] и LDA-корреляций [36] результаты спин-поляризованных расчетов электронной зонной структуры орторомбической АФМ-фазы La_2CuO_4 соответствуют экспериментальным данным и могут служить основой для анализа изменений электронной структуры при появлении

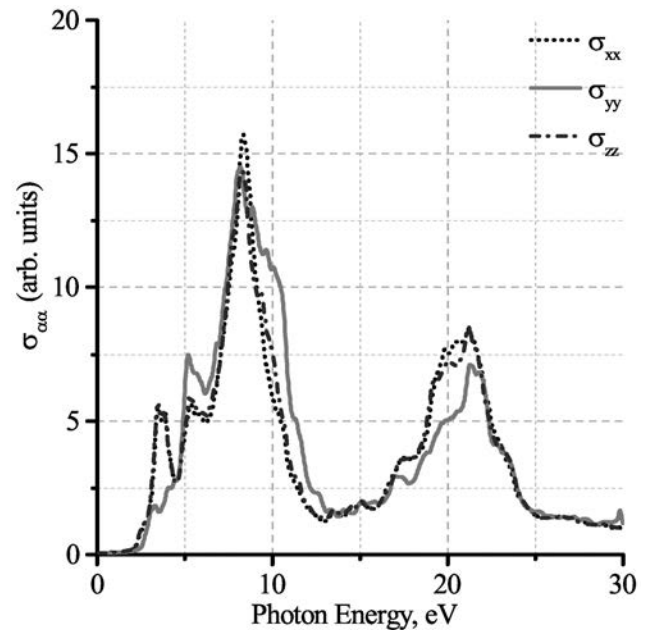


Рис. 4. (В цвете онлайн) Действительная часть оптической проводимости $\sigma_{\alpha\alpha}$ орторомбической АФМ-фазы La_2CuO_4

сверхпроводимости в образцах, допированных атомами бария и стронция, а также при создании избыточной концентрации атомов кислорода.

Для нахождения критических точек в распределении зарядовой плотности $\rho(\mathbf{r})$ орторомбической фазы La_2CuO_4 использовалась программа CRITIC2 [59], разработанная для топологического анализа скалярных полей в периодических решетках на основе метода «Квантовая теория атомов в молекулах и кристаллах» [42–44]. Классификация критических точек в распределении зарядовой плотности и их использование для анализа природы химической связи в кристаллах были подробно описаны в наших работах [39, 40, 60, 61]. Вследствие этого, кратко перечислим параметры ВСП, которые будут использоваться в последующем изложении для классификации типов химической связи в La_2CuO_4 : собственные значения λ_i матрицы Гессе — главные значения кривизны матрицы Гессе; лапласиан зарядовой плотности $\nabla^2 \rho_b$; величина зарядовой плотности ρ_b , а также безразмерный параметр — пологость (flatness) f — отношение минимальной зарядовой плотности в критической точке типа saddle ($\rho_c^{\min}$) к максимальной зарядовой плотности в ВСП ($\rho_b^{\max}$), которая характеризует однородность распределения зарядовой плотности в кристалле.

Программа CRITIC2 при анализе особенностей в распределении зарядовой плотности в орторомбической АФМ- и парамагнитной фазах La_2CuO_4 нашла

Таблица 2. Параметры ВСР в распределении зарядовой плотности в орторомбической фазе La_2CuO_4 для двух типов обменно-корреляционного функционала

Тип функци- онала	Связь между атомами	N_{BCP}	Тип пози- ции	d , Å	$ \lambda_{1,2} /\lambda_3$	$\nabla^2\rho_b$, $e/\text{\AA}^5$	ρ_b , $e/\text{\AA}^3$	f , %	N_{at}
mBJ + LDA	Cu–O1	4	16 <i>g</i>	1.905	0.17	11.13	0.64	2.9	$N_{\text{Cu}} = 6$ $N_{\text{La}} = 9$ $N_{\text{O1}} = 6$ $N_{\text{O2}} = 6$
	La–O2	1	8 <i>f</i>	2.360	0.24	4.85	0.50		
	La–O2	1	8 <i>f</i>	2.553	0.21	3.58	0.32		
	La–O1	2	16 <i>g</i>	2.599	0.20	3.34	0.28		
	La–O1	2	16 <i>g</i>	2.671	0.19	2.99	0.24		
	Cu–O2	2	8 <i>f</i>	2.413	0.15	3.17	0.21		
	La–O2	2	16 <i>g</i>	2.746	0.119	2.53	0.21		
	La–O2	1	8 <i>f</i>	2.976	0.16	1.59	0.12		
PBE	Cu–O1	4	16 <i>g</i>	1.905	0.21	9.36	0.69	4.3	
	La–O2	1	8 <i>f</i>	2.360	0.23	4.58	0.48		
	La–O2	1	8 <i>f</i>	2.553	0.21	3.27	0.32		
	La–O1	2	16 <i>g</i>	2.599	0.20	3.06	0.28		
	La–O1	2	16 <i>g</i>	2.671	0.17	2.80	0.24		
	Cu–O2	2	8 <i>f</i>	2.413	0.19	2.74	0.24		
	La–O2	2	16 <i>g</i>	2.746	0.19	2.31	0.21		
	La–O2	1	8 <i>f</i>	2.976	0.16	1.47	0.13		

соответственно 32 и 8 ВСР. При этом разбиение кристаллической структуры La_2CuO_4 на две подрешетки, необходимое для выявления АФМ-упорядочения магнитных моментов атомов Cu, не дало значимых различий в параметрах критических точек, связывающих атомы в разных подрешетках. Поэтому в табл. 2 приведен список восьми ВСР как для парамагнитной фазы La_2CuO_4 , но их параметры найдены программой CRITIC2 на основе анализа результатов расчетов электронной структуры, проведенных с учетом спиновой поляризации. В частности, в табл. 2 указаны тип использованного для расчетов электронной структуры обменно-корреляционного функционала, атомы, между которыми найдена связывающая их ВСР, число каждого из типов ВСР для неэквивалентных атомов в элементарной ячейке (N_{BCP}), тип позиции высокой симметрии (Wyckoff symbol [10]), которую занимает данная ВСР в кристаллической структуре La_2CuO_4 , расстояние d между атомами, бадеровские параметры [42–44] данной ВСР (отношение собственных значений матрицы Гессе $|\lambda_{1,2}|/\lambda_3$, лапласиан $\nabla^2 \rho_b$ и зарядовая плотность ρ_b), пологость f и полное число ВСР N_{at} , приходящихся на один атом данного типа в элементарной ячейке La_2CuO_4 .

Программа CRITIC2 при анализе особенностей в распределении зарядовой плотности в La_2CuO_4 , рассчитанной без учета спиновой поляризации, по сравнению с данными в табл. 2 выявила различия в

бадеровских параметрах только первой ВСР, расположенной между атомами Cu и O1. При использовании обменного потенциала mBJ и LDA-корреляций для этой ВСР были получены следующие бадеровские параметры: $|\lambda_{1,2}|/\lambda_3 = 0.19$, $\nabla^2 \rho_b = 10.39 e/\text{\AA}^5$, $\rho_b = 0.66 e/\text{\AA}^3$. Для остальных ВСР бадеровские параметры, найденные без учета спиновой поляризации, отличались от приведенных в табл. 2 в третьем знаке после запятой.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Параметры ВСР для орторомбического La_2CuO_4 , приведенные в табл. 2, не соответствуют ни одному из типов химической связи, классифицированных в методе «Квантовая теория атомов в молекулах и кристаллах» [42–44]. Так, ковалентная связь характеризуется отрицательным значением лапласиана зарядовой плотности, $\nabla^2 \rho_b < 0$, двумя отрицательными собственными значениями $\lambda_{1,2}$ матрицы Гессе, по абсолютной величине значительно превосходящими третье собственное значение, $|\lambda_{1,2}| \gg \lambda_3$, и большой величиной зарядовой плотности ρ_b . Для ионной связи $\nabla^2 \rho_b > 0$, $|\lambda_{1,2}| \ll \lambda_3$, величина ρ_b мала и зарядовая плотность сконцентрирована главным образом на атомах. В качестве примера ковалентной

связи можно привести исследованную в наших работах связь между атомами винтовых цепочек в тригональных Se и Te [60], а также связь между атомами в шестизвенных и восьмизвенных кольцах молекулярных кристаллов Se и S [61]. В работе [60] отмечено, что в тригональном Se с параметрами $\nabla^2 \rho_b = -1.72 \text{ e}/\text{\AA}^5$, $\rho_b = 0.69 \text{ e}/\text{\AA}^3$ и $|\lambda_{1,2}|/\lambda_3 = 0.82$ степень ковалентности связи между атомами винтовых цепочек выше, чем в тригональном Te ($\nabla^2 \rho_b = -0.32 \text{ e}/\text{\AA}^5$, $\rho_b = 0.44 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $|\lambda_{1,2}|/\lambda_3 = 0.58$). Данный вывод коррелирует с классификацией Te в химии в качестве металлоида. Параметры ВСП, ковалентным образом связывающих соседние атомы в шестизвенных и восьмизвенных кольцах в молекулярных кристаллах Se и S [61], также находятся в качественном соответствии с экспериментальными термодинамическими свойствами Se и S [62].

Из табл. 2 следует, что для всех ВСП орторомбической АФМ-фазы La_2CuO_4 , так же как у исследованной нами ранее [39] тетрагональной фазы La_2CuO_4 , лапласианы зарядовой плотности $\nabla^2 \rho_b$ имеют положительный знак. Но при этом зарядовая плотность для связи Cu–O1 не мала, $\rho_b = 0.64 \text{ e}/\text{\AA}^3$, что не позволяет классифицировать данную связь ни как ковалентную, ни как ионную. Эта особенность электронной структуры, по-видимому, отличает как исходные для получения ВТСП вещества La_2CuO_4 и $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, так и сами ВТСП-соединения [39]. Положительный знак лапласианов зарядовой плотности, $\nabla^2 \rho_b > 0$, свидетельствующий о выталкивании заряда из области ВСП [42–44], а также числа $N_{\text{Cu}} = 6$ и $N_{\text{La}} = 9$, заметно превышающие валентности атомов Cu и La, позволяют сделать предположение о наличии в La_2CuO_4 специфического механизма химической связи, который можно условно назвать флуктуационным [39]. Данный механизм при допировании исходных полупроводниковых образцов, по-видимому, способствует возникновению в их электронной подсистеме неустойчивостей, таких как псевдощель [63], нематическая неустойчивость [64], волны зарядовой плотности (CDW) [65, 66]. Особый интерес вызывают обнаруженные в недавних экспериментах по резонансному неупругому рассеянию рентгеновского излучения (RIXS) на $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ короткодействующие динамические флуктуации зарядовой плотности [67, 68]. Данные флуктуации имеют характерную энергию в несколько миллиэлектронвольт, возникают при температурах, более высоких по сравнению с температурой T^* , при которой появляется псевдощель, наблюдаются в ши-

рокой области концентраций дырок p в электронной подсистеме на фазовой диаграмме T – p . В работах [67, 68] отмечалось, что наличие короткодействующих динамических флуктуаций зарядовой плотности практически у всех семейств купратных ВТСП было установлено лишь в последние годы благодаря улучшению разрешающей способности RIXS-спектроскопии. Вполне возможно, что на отсутствие у La_2CuO_4 короткодействующих динамических флуктуаций зарядовой плотности в RIXS-экспериментах с энергией, меньшей 300 мэВ [69], повлияло наличие структурного фазового перехода при температуре 523 К [9]. Интересно отметить, что в работе [70] сообщалось о наличии в области температур около 450 К экзотермических максимумов на кривых, полученных с помощью дифференциального термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии для $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с характерной энергией около 10 мэВ, не сопровождавшихся структурными фазовыми переходами и интерпретированных как свидетельство флуктуаций зарядовой плотности в исходном для получения ВТСП оксиде висмута.

В большинстве статей, посвященных изучению La_2CuO_4 и ВТСП, полученных на их основе, данные соединения классифицируются как квазидвумерные, состоящие из слоев Cu–O1 и La–O2. Анализ расположения ВСП в элементарной ячейке La_2CuO_4 [9] показал, что из восьми ВСП, перечисленных в табл. 2, первая ВСП с наибольшей величиной зарядовой плотности ρ_b осуществляет связь между атомами в слоях Cu–O1, седьмая и восьмая ВСП с наименьшими значениями ρ_b связывают атомы в слоях La–O2, в то время как остальные пять ВСП связывают слои атомов Cu–O1 и La–O2. Подтверждением иерархии «силы» ВСП в элементарной ячейке орторомбического La_2CuO_4 может служить экспериментальное обнаружение пространственного расположения избыточных атомов O в соединении $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ в позициях $(1/4, 1/4, 1/4)$ [71] в слоях La–O2 с наименьшими значениями бадеровских параметров ВСП.

Второе часто встречающееся утверждение относительно свойств купратных ВТСП состоит в том, что эти вещества являются системами с сильными электронными корреляциями. Как отмечалось во Введении, сильные взаимодействия типа кулоновского U в модели Хаббарда привлекались вследствие невозможности получить для La_2CuO_4 основное АФМ-состояние с полупроводниковой щелью E_g в рамках метода функционала плотности с обменно-корреляционным LSDA-функционалом. Между тем

в нашей работе, так же как в работах [25, 29–31], АФМ-состояние La_2CuO_4 в методе функционала плотности было получено без привлечения дополнительных параметров, описывающих сильные корреляции в электронной подсистеме. Причем в нашей статье, в отличие от работ [25, 29–31], в которых основное внимание было уделено валентным d -электронам меди и p -электронам кислорода, найдены вклады валентных электронов всех атомов, включая La, в плотность электронных состояний орторомбической АФМ-фазы La_2CuO_4 в области энергии от -30 до $+15$ эВ.

4. ВЫВОДЫ

Теоретически исследована электронная зонная структура соединения La_2CuO_4 с орторомбической кристаллической решеткой. Показано, что комплекс компьютерных программ WIEN2k, основанный на методе функционала электронной плотности «Присоединенные плоские волны плюс локальные орбитали», в случае использования обменного mBJ-потенциала и электронных корреляций в LDA-приближении дает возможность получить основное АФМ-состояние и полупроводниковую щель величиной 2 эВ без привлечения гипотезы о сильных электронных корреляциях в электронной подсистеме. Рассчитанная плотность энергетических состояний валентных электронов La_2CuO_4 находится в хорошем согласии с экспериментальными результатами XPS- и UPS-спектроскопии. Корректность результатов расчетов состояний электронов зоны проводимости проверена путем сравнения экспериментальных данных и результатов теоретических расчетов оптических свойств La_2CuO_4 , чувствительных к межзонным переходам, таких как функция энергетических потерь электронов, действительная часть оптической проводимости и коэффициент отражения. Анализ особенностей пространственного распределения зарядовой плотности в орторомбическом La_2CuO_4 позволил найти восемь седловых критических точек типа bond, параметры которых показали отсутствие ковалентной связи в La_2CuO_4 , а также дали возможность высказать гипотезу о существовании в данном соединении и родственных ему ВТСП механизма химической связи, который при допировании La_2CuO_4 атомами Sr и Ba, по-видимому, способствует появлению флуктуаций зарядовой плотности.

Благодарности. Работа была выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт» [72].

ЛИТЕРАТУРА

1. J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
2. X. Zhou, W.-S. Lee, M. Imada et al., Nat. Rev. Phys. **3**, 462 (2021).
3. J. G. Bednorz, M. Takashige, and K. A. Müller, Europhys. Lett. **3**, 379 (1987).
4. J. G. Bednorz, M. Takashige, and K. A. Müller, Mater. Res. Bull. **22**, 819 (1987).
5. J. M. Tarascon, L. H. Greene, W. R. McKinnon et al., Science **235**, 1373 (1987).
6. R. J. Cava, R. B. van Dover, B. Battlog et al., Phys. Rev. Lett. **58**, 408 (1987).
7. F. C. Chou and D. C. Johnston, Phys. Rev. B **54**, 572 (1996).
8. S. A. Kivelson, G. Aeppli, and V. J. Emery, PNAS **98**, 11903 (2001).
9. R. Hord, G. Cordier, K. Hofmann et al., Z. Anorg. Allg. Chem. **637**, 1114 (2011).
10. Int. Tables for Crystallography, Vol. A. Space-group symmetry, 5th ed., ed. by Th. Hahn, Springer (2005).
11. L. F. Mattheiss, Phys. Rev. Lett. **58**, 1028 (1987).
12. J. Yu, A. F. Freeman, and J.-H. Xu, Phys. Rev. Lett. **58**, 1035 (1987).
13. W. E. Pickett, Rev. Mod. Phys. **61**, 433 (1989).
14. D. Vaknin, S. K. Sinha, D. E. Moncton et al., Phys. Rev. Lett. **58**, 2802 (1987).
15. K. Yamada, E. Kudo, Y. Endoh et al., Sol. St. Comm. **64**, 753 (1987).
16. J. P. Perdew and K. Schmidt, AIP Conf. Proc. **577**, 1 (2001).
17. V. J. Emery, Phys. Rev. Lett. **58**, 2794 (1987).
18. F. C. Zhang and T. M. Rice, Phys. Rev. B **37**, 3759 (1988).
19. V. J. Emery and G. Reiter, Phys. Rev. B **38**, 4547 (1988).
20. И. А. Макаров, С. Г. Овчинников, ЖЭТФ **148**, 526 (2015).
21. V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
22. M. T. Czyzyk and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **49**, 14211 (1994).
23. J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. Tao et al., J. Chem. Phys. **123**, 062201 (2005).
24. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

25. J. W. Furness, Y. Zhang, C. Lane et al., *Comm. Phys.* **1**, 11 (2018).
26. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
27. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
28. J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).
29. J. K. Perry, J. Tahir-Kheli, and W. A. Goddard III, *Phys. Rev. B* **63**, 144510 (2001).
30. P. Rivero, I. de P. R. Moreira, and F. Illeas, *Phys. Rev. B* **81**, 205123 (2010).
31. C. Lane, J. W. Furness, I. G. Buda et al., *Phys. Rev. B* **98**, 125140 (2018).
32. J. Sun, A. Ruzsinszky, and J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 036402 (2015).
33. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, et al., *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* Vienna Univ. of Technology, Austria (2021). ISBN 3-9501031-1-2.
34. P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran et al., *J. Chem. Phys.* **152**, 074101 (2020).
35. F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009).
36. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
37. H. Dixit, R. Saniz, S. Cottenier et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 205503 (2012).
38. D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **82**, 205102 (2010).
39. V. G. Orlov and G. S. Sergeev, *Physica B* **536**, 839 (2018).
40. V. G. Orlov and G. S. Sergeev, *JMMM* **475**, 627 (2019).
41. Э. А. Кравченко, В. Г. Орлов, Г. С. Сергеев, *ЖЭТФ* **158**, 876 (2020).
42. R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: a Quantum Theory*, International Series of Monographs on Chemistry 22, Oxford Sci. Publ., Oxford (1990).
43. C. Gatti, *Z. Kristallogr.* **220**, 399 (2005).
44. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules. From Solid State to DNA and Drug Design*, ed. by C. F. Matta and R. J. Boyd WILEY-VCH, Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim (2007).
45. J. M. Ginger, M. G. Roe, Y. Song et al., *Phys. Rev. B* **37**, 7506 (1988).
46. S. Uchida, T. Ido, H. Takagi et al., *Phys. Rev. B* **43**, 7942 (1991).
47. M. Terauchi and M. Tanaka, *Micron* **30**, 371 (1999).
48. M. Hidaka, N. Tokiwa, M. Oda et al., *Phase Trans.* **76**, 905 (2003).
49. P. Steiner, J. Albers, V. Kinsinger et al., *Z. Phys. B* **66**, 275 (1987).
50. T. Takahashi, F. Maeda, H. Katayama-Yoshida et al., *Phys. Rev. B* **37**, 9788 (1988).
51. N. Nucker, J. Fink, B. Renker et al., *Z. Phys. B* **67**, 9 (1987).
52. B. Reihl, T. Riesterer, J. G. Bednorz et al., *Phys. Rev. B* **35**, 8804 (1987).
53. A. Fujimori, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida et al., *Phys. Rev. B* **35**, 8814 (1987).
54. Z.-X. Shen, J. W. Allen, J. J. Yeh et al., *Phys. Rev. B* **36**, 8414 (1987).
55. C. Ambrosch-Draxl and J. O. Sofo, *Comp. Phys. Comm.* **175**, 1 (2006).
56. R. Abt, C. Ambrosch-Draxl, and P. Knoll, *Physica B* **194–196**, 1451 (1994).
57. S. Tajima, H. Ishii, T. Nakahashi et al., *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 475 (1989).
58. S. Uchida, T. Ido, H. Takagi et al., *Phys. Rev. B* **43**, 7942 (1991).
59. A. Otero-de-la-Roza, E. R. Johnson, and V. Luana, *Comp. Phys. Comm.* **185**, 1007 (2014).
60. V. G. Orlov and G. S. Sergeev, *AIP Adv.* **12**, 055110 (2022).
61. В. Г. Орлов, Г. С. Сергеев, *ФТТ* **64**, 1900 (2022).
62. D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker et al., *The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties*, J. Phys. Chem. Ref. Data **11**, Suppl. 2 (1982).
63. T. Timusk and B. Statt, *Rep. Prog. Phys.* **62**, 61 (1999).
64. M. J. Lawler, K. Fujita, J. Lee et al., *Nature* **466**, 347 (2010).
65. R. Comin and A. Damascelli, *Ann. Rev. Condens. Matter Phys.* **7**, 369 (2016).
66. H. Miao, G. Fabbris, R. J. Koch et al., *npj Quantum Materials* **6**, 31 (2021).
67. R. Arpaia, S. Caprara, R. Fumagalli et al., *Science* **365**, 906 (2019).
68. R. Arpaia and G. Chirighelli, *J. Phys. Soc. Jpn* **90**, 111005 (2021).
69. H. C. Robarts, M. Garcia-Fernandez, J. Li et al., *Phys. Rev. B* **103**, 224427 (2021).
70. V. G. Orlov, A. A. Bush, S. A. Ivanov et al., *J. Low Temp. Phys.* **105**, 1541 (1996).
71. B. O. Wells, R. J. Birgenaeu, F. C. Chou et al., *Z. Phys. B* **100**, 535 (1996).
72. <http://ckp.nrcki.ru/>

КЛАССИФИКАЦИЯ И ДИНАМИКА УЛЬТРАБЕДНЫХ ВОДОРОДО-ВОЗДУШНЫХ ПЛАМЕН В ГОРИЗОНТАЛЬНЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ЯЧЕЙКАХ ХЕЛЕ – ШОУ

П. В. Москалев^{a}, В. П. Денисенко^b, И. А. Кириллов^b*

*^a Воронежский государственный технический университет
394006, Воронеж, Россия*

*^b Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 18 ноября 2022 г.,
после переработки 24 марта 2023 г.
Принята к публикации 25 марта 2023 г.

С помощью метода последовательно инвертированного проецирования изучена динамика ультрабедных водородо-воздушных пламен, свободно распространяющихся в горизонтальной цилиндрической ячейке Хеле–Шоу. Для количественной оценки двух выявленных характеристик динамики пламени — зависимости усредненных скоростей пламени от времени и зависимости начальной скорости пламени от стехиометрии исходной водородо-воздушной смеси — были предложены временное и стехиометрическое скейлинговые соотношения. Первое соотношение аппроксимирует зависимость пути фронта пламени в водородо-воздушных смесях с начальной концентрацией водорода, превышающей некоторое критическое значение. Второе соотношение аппроксимирует зависимости начальных скоростей фронта пламени от концентрации водорода. Наличие единых соотношений для топологически различных типов ультрабедных водородо-воздушных пламен может быть интерпретировано как дополнительное свидетельство наличия единого механизма перехода от дискретных фронтов изолированных шаровых пламен к квазинепрерывному фронту дефлаграционного пламени через каскад бифуркаций.

DOI: 10.31857/S0044451023070118
EDN:GGBIA

1. ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известны две особенности горения смесей водорода с воздухом в условиях земного притяжения для объемных концентраций от 4 до 9 % водорода. Первой особенностью является неполнота сгорания водорода в воздухе, которая была экспериментально обнаружена фон Гумбольдтом и Гей-Люссаком еще в 1805 году [1]. Но лишь в 1914 году Ковард [2] дает современную интерпретацию эмпирических данных фон Гумбольдта и Гей-Люссака. В той же работе [2] Ковард вводит понятие «концентрационного предела воспламеняемости» и формулирует вторую особенность водородо-воздушных пламен — разницу между концентрационными пределами для восходящих и нисходящих пламен, ис-

пользуя как более ранние данные Малларда [3], Бунте [4], Эйзера [5], так и собственные данные [2]. Заметим, что в указанном концентрационном диапазоне водородо-воздушных смесей, который в дальнейшем будем называть ультрабедным, в условиях действия земной гравитации могут существовать лишь восходящие водородо-воздушные пламена.

Вслед за Ковардом [2] в работе Бома и Клузуса [6] было отмечено, что в отличие от дефлаграционных пламен, распространяющихся в бедных смесях, в околостехиометрических и в богатых смесях в виде единого непрерывного бегущего фронта реакции, в ультрабедных водородо-воздушных смесях структура восходящих (всплывающих, дрейфующих) пламен представляет собой систему множественных дискретных очагов горения, число, размер и динамика движения которых существенно зависят от начальной концентрации водорода в смеси. Для обозначения указанных очагов в разных работах использовались различные термины:

* E-mail: moskaleff@mail.ru

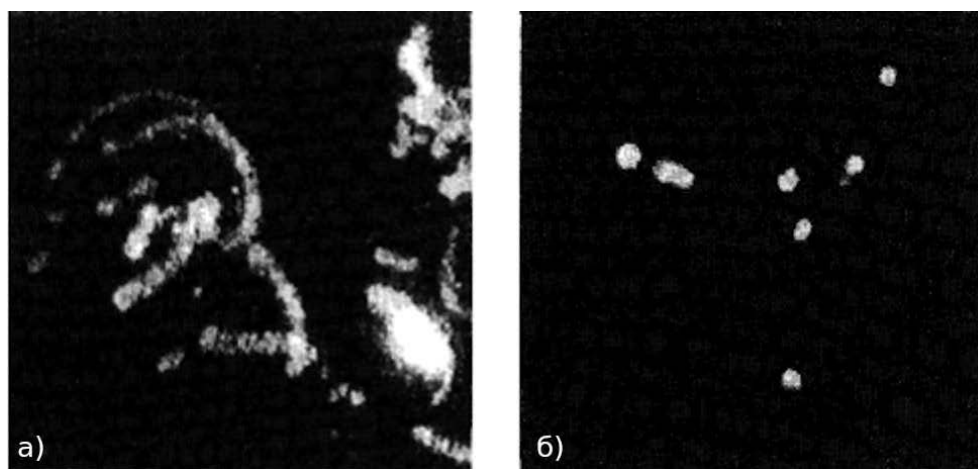


Рис. 1. Кадры видеозаписи сгорания ультрабедных водородовоздушных смесей в цилиндрической камере от центрального источника зажигания в условиях микрогравитации по данным работы [8] при различных концентрациях водорода: а) «пламенные нити» при $[H_2] = 4$ об. %; б) «шаровые пламена» при $[H_2] = 3.75$ об. %

- в работе [2] — «маленькие шары пламени», «вихревые кольца пламени», «кольцевые пламена», «чашки» или «колпачки»; заметим, что в некоторых ситуациях шарообразные пламена имели тенденцию распадаться на более мелкие фрагменты;
- в работе [6] — «пламя с нитевидной структурой», изолированные «языки» пламени, восходящее головное пламя с последующими «щупальцами».

Интерес к исследованию принципиально различных типов пламен в ультрабедных водородовоздушных смесях усилился после того, как Ронни в своих экспериментах в условиях микрогравитации [7, 8] обнаружил существование отдельных долгоживущих шаровых пламен (рис. 1), предсказанных Зельдовичем в 1944 году [9].

Эксперименты [7, 8] проводились в замкнутой цилиндрической камере с центральным поджигом. Обобщая в [10] результаты исследований в условиях микрогравитации — в башнях с падающим лифтом, в самолетах, летящих по параболической траектории, и на космическом корабле Space Shuttle, — Ронни качественно описал смену морфологии трехмерных, сферически расширяющихся пламен в водородо-воздушной смеси. При последовательном увеличении начальной концентрации водорода система дискретных, локально сферических шаровых пламен трансформировалась в дефлаграционное пламя с непрерывным, локально плоским фронтом реакции.

Работы Ронни по горению ультрабедных водородо-воздушных смесей в условиях микро-

гравитации положили начало многочисленным исследованиям разных геометрий пламени (плоской, цилиндрической, сферической) как в условиях микрогравитации, так и в лабораториях на Земле.

Марута с сотрудниками [11] исследовали погасание растянутых, с малым числом Льюиса, пламен в бедных метано-воздушных газовых смесях для двух обращенных друг к другу противоточных горелок в условиях микрогравитации и обнаружили переход от стационарного плоского пламени к системе шаровых стационарных пламен, расположенных в одной плоскости. Численные трехмерные расчеты Фурсенко и других авторов [12] позволили воспроизвести обнаруженный переход, исследовать зависимости характерных параметров шаровых пламен (диаметр и расстояние между соседними очагами) от параметров метано-воздушной смеси (величины растяжения потока, числа Льюиса, стехиометрии, потерь тепла) и предсказать неполноту сгорания смеси в режиме шаровых пламен.

Шошин с соавторами [13, 14] обнаружили переход от дефлаграционных распространяющихся пламен к шаровым распространяющимся пламенам в трубах при нормальной силе тяжести и исследовали стационарные шаровые пламена, стабилизированные на поверхности пористой горелки в нисходящих потоках околопредельных смесей водород-метан-воздух [15].

Помимо экспериментов в горелках, обеспечивающих «растяжение пламени», переход от шаровых пламен к дефлаграционным исследовался в ячейках Хеле–Шоу с различным типом симметрии (плоской и цилиндрической).

Прямое изучение трехмерного распространения дефлаграционных пламен в условиях действия гравитации затруднено влиянием естественной конвекции, а также различными динамическими структурами, возникающими и развивающимися на поверхности неустойчивого фронта реакции. В теоретической работе [16] Джоулин и Сивашинский предложили использовать ячейку Хеле–Шоу в качестве удобного инструмента для детального изучения различных типов неустойчивостей (Дарье–Ландау, Рэлея–Тейлора и Саффмана–Тейлора) плоского фронта дефлаграционного пламени при его квазидвумерном распространении между двумя параллельными пластинами. В данной экспериментальной конфигурации облегчается визуализация структуры пламени по сравнению квазидвумерной конфигурацией в длинных трубах.

Развивая идею Джоулин и Сивашинского, Ронни с сотрудниками [17, 18] и их последователи проводили эксперименты по свободному квазидвумерному распространению ультрабедных дефлаграционных пламен в горизонтальных и вертикальных прямоугольных, полукруглых [19, 20] и цилиндрических [21] ячейках Хеле–Шоу. Почти во всех указанных работах пламя инициировалось на границе ячейки электрическими искрами или бунзеновскими пламенами, чтобы обеспечить формирование единого фронта квазидвумерного дефлаграционного пламени, форма и динамика которого были основным предметом исследований в приближении плоской геометрии. В работе [17] исследовалось влияние плавучести и теплового расширения на скорость распространения и форму дефлаграционных пламен в предварительно перемешанных смесях метана CH_4 и пропана C_3H_8 с воздухом. В работе [18] изучалось влияние неустойчивостей Дарье–Ландау, Рэлея–Тейлора, Саффмана–Тейлора и диффузионно-тепловой неустойчивости на форму и скорость распространения дефлаграционных пламен в перемешанных бедных (12.8 и 15.9 об. % H_2), оклостехиометрических (25 об. % H_2) и богатых (45.7 об. % H_2) смесях водорода с воздухом для разных значений числа Льюиса. В работах [19, 20] исследовались неустойчивости плоского фронта дефлаграционного пламени и параметры ячеистых дефлаграционных пламен, движущихся вверх, в оклостехиометрических смесях пропана с воздухом при вертикальном расположении ячейки Хеле–Шоу. В работе [21] исследовались: а) зависимость от высоты горизонтальной цилиндрической ячейки Хеле–Шоу видимой скорости ячеистых дефлаграционных пламен для оклостехиометриче-

ских и богатых смесей пропана с воздухом (при стехиометрических соотношениях в диапазоне от 1.0 до 1.25); б) эволюция во времени ячеистой структуры фронта реакции; в) влияние расположения (центрального и внецентрального) точки поджига на морфологию пропано-воздушных пламен.

В серии работ Кузнецова с соавторами [22–24], в прямоугольной полукруглой ячейке Хеле–Шоу при ее вертикальном и горизонтальном расположении относительно направления силы тяжести и при инициировании горения на границе ячейки экспериментально исследовались различные режимы распространения пламен в водородо-воздушных смесях для зазоров между пластинами от 1 до 10 мм. Целью работы [22] было исследование специфики процессов ускорения пламен и перехода дефлаграционных пламен в детонацию при распространении горения в узких каналах. В работе [23] пламя инициировалось либо у открытого, либо у закрытого конца в вертикальной, полукруглой прямоугольной ячейке Хеле–Шоу и исследовалось в водородо-воздушных смесях при концентрации водорода от 6 до 15 об. %. Как и в более ранних работах других научных групп для других конфигураций горения [11–14], при снижении концентрации топлива и приближении к пределам погасания помимо хорошо исследованных ячеистых пламен был обнаружен переход плоских и ячеистых пламен в режим, названный авторами «пальцеобразным» распространением пламени. В этом режиме горение распространяется либо за счет стационарного движения одного или хаотического движения двух ведущих очагов. Несмотря на то, что в теоретических работах [25, 26] конца 1990-х – начала 2000-х годов было предсказано существование «самораспространяющихся» шаровых пламен и прямо предложено использовать ячейки Хеле–Шоу для их экспериментального доказательства, в работе [24], обобщающей цикл исследований [22–24], для распространения ультрабедных водородных пламен использовался термин «неожиданное».

При обобщении результатов предшествующих работ [2, 6–8, 10–15] по феноменологии ультрабедных водородных пламен в работах [27–29] было отмечено, что при последовательном повышении концентрации водорода в смеси в диапазоне от 4 до 9 об. % как при трехмерном, так и при квазидвумерном свободном распространении пламен в водородо-воздушных смесях в различной геометрии (плоской, цилиндрической и сферической) экспериментальных установок их макроскопическая форма (морфология) закономерно изменяется от системы отдель-

ных, взаимодействующих друг с другом локально сферических шаровых пламен к локально плоским с единым непрерывным фронтом дефлаграционным пламенам. В работах [25, 26] было предложено назвать это явление «переходом от шаровых пламен к дефлаграционным» и рассматривать его как третью характерную особенность ультрабедного горения водородо-воздушных смесей. Описание данного явления, которое исследовалось в условиях микрогравитации, было в основном качественным из-за ограничений, вызванных малой продолжительностью экспериментов как в башнях с падающими лифтами или в планирующих по параболической траектории самолетах, так и в космических миссиях. Несмотря на значительный прогресс в теоретических и экспериментальных исследованиях отдельных физико-химических и газодинамических эффектов при ультрабедном горении водородо-воздушных смесей за последние 20 лет, четкая общая картина перехода дискретных шаровых пламен в непрерывные дефлаграционные пламена все еще отсутствует.

Несмотря на большой объем экспериментальных работ по исследованию макроскопической (интегральной) морфологии различных типов свободно распространяющихся трех- и двумерных ультрабедных водородо-воздушных пламен, не ограниченных поверхностью горелок или растяжением пламени, многие фундаментальные вопросы перехода от шаровых пламен к дефлаграционным остались открытыми.

1. Каков движущий механизм и основные этапы перехода от шаровых пламен к ячеистым дефлаграционным пламенам?

2. Какие микроскопические структурные элементы (элементарные компоненты) присущи всем ультрабедным водородо-воздушным пламенам, и как их динамика определяет макроскопическую морфологию ультрабедных пламен?

3. Сколько различных макроскопических фенотипов (наблюдаемых макроскопических форм и связанного с ними поведения в пространстве и времени) ультрабедных пламен существуют в диапазоне концентраций от 4 до 9 об. % H_2 , и в каких концентрационных пределах они существуют?

4. Каков механизм перехода от системы дискретных шаровых к непрерывным дефлаграционным пламенам при изменении начальной стехиометрии смеси?

5. Какие критические явления горения определяют развитие ультрабедных пламен для разных начальных химических составов смеси?

6. Какие детерминированные термодинамические и статистические топологические показатели можно использовать для измеряемых или вычисляемых количественных характеристик макроскопического поведения ультрабедных пламен, и как эти интегральные характеристики зависят от стехиометрии водородо-воздушной смеси?

2. ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для ответов на указанные вопросы в работе [28] было предложено использовать закрытую горизонтальную, цилиндрически-симметричную ячейку Хеле–Шоу с центральным поджигом в наземной лаборатории как недорогую и удобную альтернативу экспериментам в условиях микрогравитации. В отличие от работы [16], где ячейка Хеле–Шоу прежде всего рассматривалась как инструмент для детального исследования неустойчивостей изначально плоского непрерывного фронта дефлаграционного пламени, основной идеей в наших работах [28, 29] было воспроизведение в наземной лаборатории двумерных аналогов различных типов трехмерных свободных сферически-расширяющихся ультрабедных водородо-воздушных пламен, исследованных ранее в условиях микрогравитации [17, 18].

Сочетание альтернативного метода визуализации следов водородо-воздушного пламени, которые образуются при конденсации продукта реакции (водяного пара) на внутренней прозрачной поверхности стенки горизонтальной ячейки Хеле–Шоу, в отраженном видимом свете при указанных в работе [30] трех особенностях, которые отсутствуют в работах предшественников, а именно: а) горизонтальное расположение для компенсации влияния силы тяжести и эффектов плавучести; б) закрытость ячейки Хеле–Шоу; в) центральный поджиг водородо-воздушной смеси, дало возможность исследовать двумерное свободное цилиндрическое расширение ультрабедных водородо-воздушных пламен с различной морфологией.

Нами использовались цифровые видеозаписи, полученные Денисенко и Кирилловым в НИЦ «Курчатовский институт» в 2019 году для следующих условий эксперимента. Горение водородо-воздушных смесей инициировалось в горизонтальной цилиндрической ячейке Хеле–Шоу с внутренним диаметром 150 мм. Верхнее и нижнее основания цилиндрической камеры располагались параллельно друг другу на расстоянии 5 мм, как это показано на рис. 2. Цилиндрическая боковая стенка

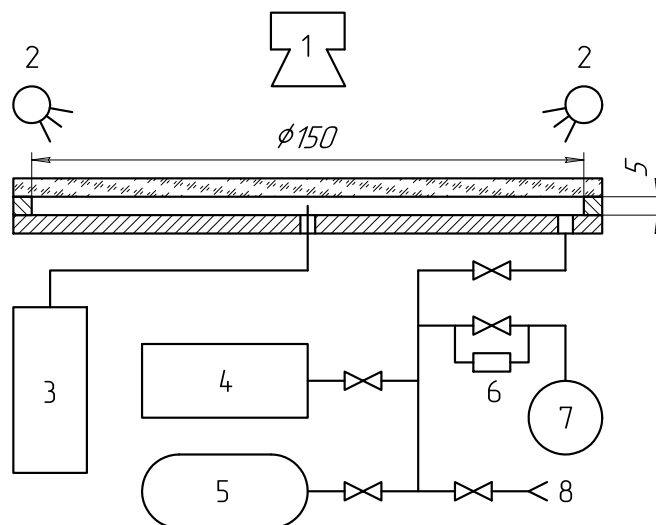


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 — видеокамера; 2 — подсветка; 3 — генератор высоковольтного разряда; 4 — вакуумный насос; 5 — баллон с водородом; 6 — дифференциальный манометр; 7 — образцовый вакуумметр; 8 — подача воздуха

и нижнее основание были изготовлены из листового капролона. Через отверстие в этом основании камера была подключена к системам приготовления газовой смеси и измерения статического давления в камере. Верхнее основание камеры было выполнено из прозрачного плоского кварцевого стекла для визуального наблюдения и видеозаписи.

Перед каждым экспериментом камера вакуумировалась до уровня остаточного давления $P_r = 0.025 \pm 0.025$ кПа, после чего туда подавался водород до заданного давления P_{H_2} , а затем туда же подавался атмосферный воздух с давлением $P_0 = 101.325 \pm 0.025$ кПа и абсолютной температурой $T_0 = 297 \pm 1$ К. Таким образом, полное давление газовой смеси равнялось P_0 , а объемная концентрация водорода определялась отношением давлений $[H_2] = P_{H_2}/P_0 = x$ и контролировалась с помощью манометров с точностью до 0.05 об. % H_2 .

Воспламенение предварительно перемешанной водородо-воздушной газовой смеси осуществлялось искровым разрядом на поверхности керамического диэлектрика у нижнего капролонового основания камеры. Определяющее длину искрового разряда межэлектродное расстояние варьировалось в диапазоне от 2 до 6 мм, что приводило к вариациям энергии электрического разряда в диапазоне от 100 до 350 мДж. Заметим, что изменение энерговклада в указанном диапазоне не оказывало значимого влияния ни на макроскопическую морфологию фронта пламени в целом, ни на число и динамику его микроскопических компонентов (дрейфующих шаровых пламен, рассмотренных подробнее в следующем разделе).

Через определенный промежуток времени фиксировалось падение статического давления в камере, вызванное, с одной стороны, уменьшением общего числа молекул при сгорании водорода, а с другой, — частичной конденсацией образовавшегося при сгорании водяного пара. Конденсация паров воды после прохождения фронта водородо-воздушного пламени вблизи верхней плоской оптически прозрачной стенки ячейки Хеле–Шоу позволила визуализировать динамику процесса распространения пламени за счет рассеяния света от внешнего источника на сконденсировавшихся микрокаплях. С одной стороны, это обеспечивало неинвазивный характер наблюдений, а с другой, — давало возможность зафиксировать траектории распространения фронтов ультрабедного водородо-воздушного пламени с чрезвычайно низкой светимостью в оптическом диапазоне.

Видеосъемка проводилась цифровой камерой Digma DiCAM 400 с разрешением 1920×1080 точек и частотой 30 кадров в секунду в отраженном свете. Диаметр цилиндрической ячейки Хеле–Шоу составлял 150 мм или 540 точек на кадрах видеозаписи, что соответствует пространственному разрешению видеозаписи порядка 3.6 точки на миллиметр.

Временное и пространственное разрешения используемой видеокамеры в видимом свете позволяли анализировать зарождение и распространение фронтов горения, определяемых химической реакцией. Для анализа начальной (плазменной) стадии инициирования горения необходимо использование высокоскоростных камер в ультрафиолетовом и ин-

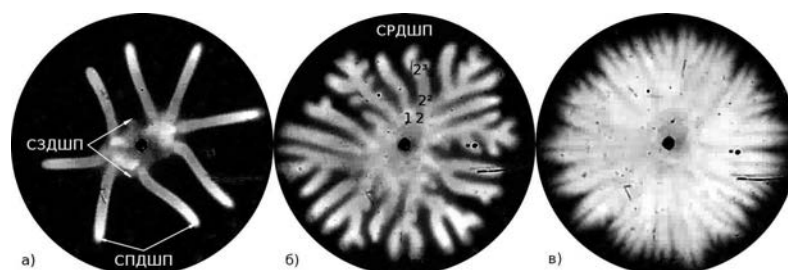


Рис. 3. Три характерных морфотипа следов горения ультрабедного водородно-воздушного пламени в горизонтальной цилиндрической ячейке Хеле – Шоу с центральным зажиганием [30]: а) лучеобразные следы при 6.8 об. % H_2 ; б) дендритные следы при 7.2 об. % H_2 ; в) квазиоднородные следы при 9.0 об. % H_2 (СЗДШП — самозатухающие ДШП, СПДШП — самоподдерживающиеся ДШП, СРДШП — саморазвивающиеся ДШП)

фракрасном диапазоне. В данной работе задача исследовать влияние ударных волн и ультрафиолетового излучения, генерируемых стримерами, на формирование предпламенного зерна не ставилась.

3. КЛАССИФИКАЦИЯ УЛЬТРАБЕДНЫХ ВОДОРОДО-ВОЗДУШНЫХ ПЛАМЕН

Наши эксперименты [30] подтвердили, что качественные феноменологические особенности, описанные ранее Ронни [7, 8] при переходе от трехмерных сферических шаровых к дефлаграционным пламенам для условий микрогравитации, наблюдаются и для квазидвумерного расширения ультрабедных пламен в горизонтальной цилиндрической ячейке Хеле – Шоу.

При постепенном увеличении начальной концентрации водорода в смеси с воздухом при нормальных условиях $[H_2] = x$ от 3 до 12 об. % были выявлены (рис. 3) три базовых морфологии следов: а) лучеобразные следы; б) дендритные следы; в) квазигомогенные следы, оставляемые на поверхности ячейки при конденсации паров воды, после прохождения фронта пламени. Указанные морфологии пламен в ячейке Хеле – Шоу являются двумерными аналогами трехмерных пламен, ранее описанных Ронни: а) шаровых пламен; б) отдельных ячеек пламени; в) ячеистых дефлаграционных пламен.

Заметим, что переходы при варьировании начальных концентраций водорода с инкрементом 0.1 об. % H_2 между обнаруженными морфотипами происходили существенно различным образом. Переход между лучеобразным и дендритным морфотипами происходил в сравнительно узком диапазоне x аналогично фазовым переходам первого рода. Переход между дендритным и квазиоднородным морфотипами происходил в более широком диапазоне x и может рассматриваться как аналог фазовых переходов второго рода.

Для всех трех морфологий (макроскопических форм) следов ультрабедных пламен основными элементами были одиночные, обозначенные цифрами 1, 2 на рис. 3б микроскопические ведущие центры с характерным размером порядка ширины зазора 5 мм, которые, следуя выдвинутой в [26] гипотезе, были названы в работах [27, 29] «дрейфующими шаровыми пламенами (ДШП)». В работе [30] было обнаружено, что поведение отдельных ДШП существенно различается для различных начальных концентраций водорода в смеси. Анализ видеозаписей показал, что можно выделить три типа поведения ДШП: а) самозатухающие ДШП; б) самоподдерживающиеся ДШП, предсказанные в работе [30]; в) саморазвивающиеся ДШП (см. рис. 3а, б).

Наблюдаемая форма отдельного фронта реакции, по-видимому, подобна полумесяцу, выпуклому в сторону свежей смеси. Результаты численного моделирования детальной структуры одиночных и парных ДШП описана в теоретической работе [31]. Для систематического экспериментального исследования внутренней структуры ДШП необходимы дополнительные эксперименты с применением видеокамер высокого разрешения в инфракрасном и ультрафиолетовом диапазонах, которые не являлись целью данной работы. В работе [30] также было получено прямое экспериментальное свидетельство того, что механизм топологического перехода через каскад бифуркаций от дискретных фронтов изолированных ДШП к квазинепрерывному фронту дефлаграционного пламени с ростом объемной концентрации водорода в ультрабедной водородо-воздушной смеси определяется двумя критическими явлениями: 1) первичной бифуркацией предпламенного зерна, приводящей к появлению ДШП первого поколения, которые обозначены цифрами 1, 2 на рис. 3б; 2) каскадом последующих бифуркаций, которые обозначены как 2^2 , 2^3 , ... на рис. 3б. Надстрочный индекс обозначает номер поколения до-

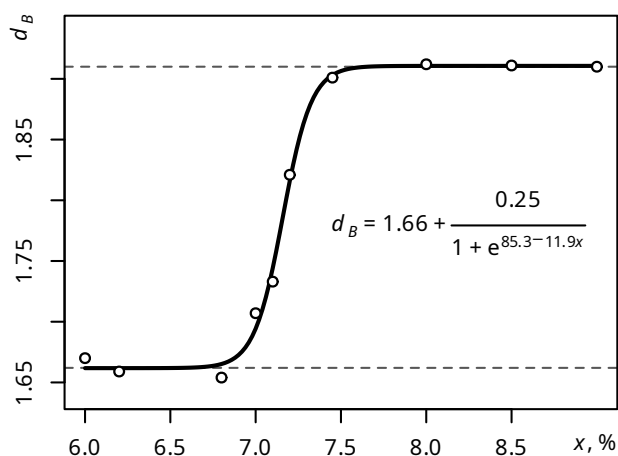


Рис. 4. Зависимость (1) фрактальной размерности $d_B(x)$ ультрабедных водородо-воздушных пламен в горизонтальных цилиндрических ячейках Хеле–Шоу от объемной концентрации водорода x

черных ДШП, которые появились в ходе эволюции родительского ДШП номер 2.

При последовательном повышении концентрации водорода в смесях с лучеобразным морфотипом горения первичная фрагментация предпламенного ядра приводила к увеличению общего числа от 6 до 15 лучей-следов, оставшихся после прохождения первого поколения самоподдерживающихся ДШП. Поскольку инкремент приращения общего числа таких ДШП в первом приближении пропорционален увеличению начальной концентрации водорода, первичная фрагментация предпламенного ядра была названа линейной.

При превышении определенного концентрационного предела, зависящего от величины междискового зазора, повышение начальной концентрации водорода в смесях с дендритным морфотипом горения приводило к нелинейному росту общего числа ДШП за счет вторичной, третичной и последующих самофрагментаций ДШП. По указанной причине самофрагментация высоких порядков ДШП была названа нелинейной, или разветвленной, когда из одного ДШП первого поколения возможно возникновение от 1 до 5 ДШП следующих поколений.

При дальнейшем повышении начальной концентрации водорода в смесях с квазиоднородным морфотипом горения происходил нелинейный рост (разветвленное размножение) числа ДШП, что приводило к быстрому смыканию следов от различных очагов и формированию квазинепрерывного фронта горения (двумерному аналогу трехмерных ячеистых пламен).

Стохастический характер искривленных разветвляющихся траекторий движения фронтов ультрабедных водородо-воздушных пламен, переходящих по мере роста концентрации водорода в квазинепрерывный фронт, позволяет рассматривать их структуру как единый стохастически самоподобный фрактал [32] с размерностью $d_B \in (1, 2)$. Для статистической оценки фрактальной размерности использовался метод клеточной размерности, реализованный в программе обработки и анализа изображений ImageJ [33]. Для построения оценки использовался следующий размерный ряд покрывающих конденсационные следы квадратов: $L = 2, 3, 4, 6, 8, 12, 16, 32, 64$ точек.

На рис. 4 показаны статистические оценки зависимости клеточной фрактальной размерности от объемной концентрации водорода, $d_B(x)$, для ультрабедных водородо-воздушных пламен в горизонтальных цилиндрических ячейках Хеле–Шоу. Заметим, что указанная зависимость вполне удовлетворительно аппроксимируется логистической моделью вида

$$d_{Bi} = a_0 + \frac{a_1}{1 + \exp(a_2 - a_3 x_i)} + \varepsilon_i, \quad (1)$$

где $\mathbf{a} = (a_0, a_1, a_2, a_3)$ — вектор параметров, оцениваемый по данным выборки $\{x_i, d_{Bi}\}$ при $i = 1, 2, \dots, n$; ε_i — отклонения модели, минимизируемые нелинейным методом наименьших квадратов. Нетрудно видеть, что полученная аппроксимация описывает переход усредненных оценок клеточной размерности d_B между двумя горизонтальными асимптотами, $1.66 < d_B < 1.91$, значимо отличаясь от них при объемных концентрациях водорода в интервале $6.8 \leq x \leq 7.5$ об. %. Уровень $d_B = 1.66$ соответствует фрактальной размерности следа, формируемого в результате первичных бифуркаций предпламенного ядра и следов самозатухающих ДШП, а уровень $d_B = 1.91$ — фрактальной размерности квазиоднородного следа дефлаграционного водородо-воздушного пламени. Промежуточные уровни $1.66 < d_B < 1.91$ соответствуют последовательному росту фрактальной размерности следов от самозатухающих к самоподдерживающимся и саморазветвляющимся ДШП.

Для устранения существующих пробелов в фундаментальном понимании явления перехода шаровых пламен в дефлаграционные, помимо исследования топологии ультрабедных пламен, необходимо исследование их динамики. В опубликованных ранее работах [21, 34–37], посвященных исследованию скорости или ускорения цилиндрически расширяющихся пламен в ячейках Хеле–Шоу, рассматрива-

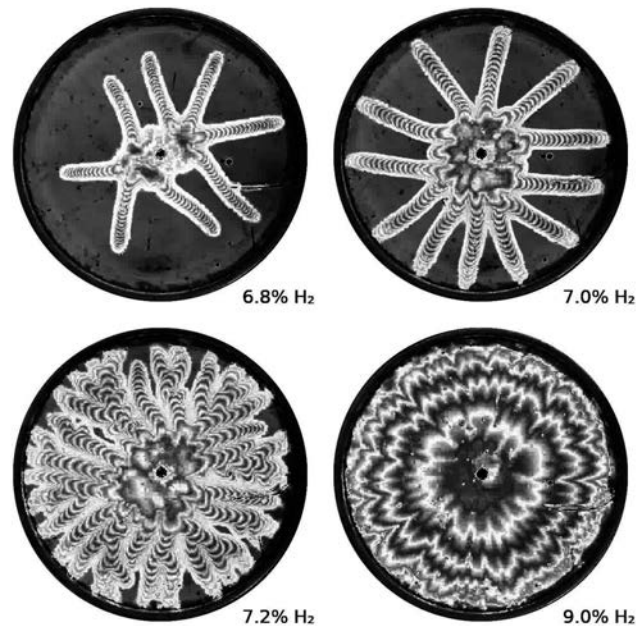


Рис. 5. Примеры последовательно инвертированных кадровых проекций водородо-воздушных пламен в горизонтальных цилиндрических ячейках Хеле–Шоу при концентрациях водорода x от 6.8 до 9.0 об. %

лись либо околостехиометрические смеси углеводородов с воздухом (метан–воздух [21, 34], н-бутан–воздух [35], синтез-газ–воздух [36]), либо бедные, околостехиометрические и богатые смеси водорода с кислородом [37] с коэффициентом избытка топлива в диапазоне от 0.4 до 1.4. Во всех указанных случаях исследовались только ячейистые дефлаграционные пламена, поскольку исследование перехода шаровых пламен в дефлаграционные было затруднительно из-за высоких значений числа Льюиса.

4. ДИНАМИКА УЛЬТРАБЕДНЫХ ВОДОРОДО-ВОЗДУШНЫХ ПЛАМЕН

Для анализа экспериментальных данных, характеризующих горение водородо-воздушных смесей в горизонтальных цилиндрических ячейках Хеле–Шоу при различных концентрациях водорода в воздухе, будем использовать последовательно инвертированные кадровые проекции [38], примеры которых показаны на рис. 5.

Для построения этих проекций кадр, непосредственно предшествующий моменту зажигания смеси, исключается из кадров, отображающих процесс горения водородо-воздушной смеси. В результате этой процедуры цвет, отличный от черного, будут иметь только те пиксели, которые расположены вдоль траектории фронта пламени. Совмещение таких изображений в режиме последовательной инверсии формирует чередующиеся черно-белые изображения, хорошо видимые на фоне кадра, непосред-

ственно предшествующего моменту воспламенения водородо-воздушной смеси.

Сравнительный анализ проекций на рис. 5 показывает, что увеличение концентрации водорода приводит к уменьшению среднего числа черно-белых полос и к увеличению промежутков между ними. Это говорит об увеличении средней скорости сгорания водородо-воздушной смеси с ростом концентрации водорода. Кроме того, ширина полос вблизи центра оказывается существенно больше, чем на внешних границах ячейки Хеле–Шоу, что можно интерпретировать как снижение скорости сгорания в водородо-воздушных смесях с течением времени для концентраций водорода в диапазоне от 4 до 12 об. %.

С учетом фрактальной структуры фронта ультрабедных водородо-воздушных пламен для аппроксимации зависимости длины пройденного фронтом пламени пути s от времени t , прошедшего с момента воспламенения смеси, можно использовать степенные модели с мультипликативной ошибкой:

$$s_i = b_0 t_i^{b_1} \varepsilon_i, \quad (2)$$

где $\mathbf{b} = (b_0, b_1)$ — вектор параметров, оцениваемый по данным выборки $\{t_i, s_i\}$ при $i = 1, 2, \dots, n$.

Можно показать, что степенная модель в рамках гипотезы (2) вполне удовлетворительно описывает процесс распространения некоторого усредненного фронта пламени $s(t)$ с положительной скоростью $v(t) = ds(t)/dt$ в неограниченном объеме. При

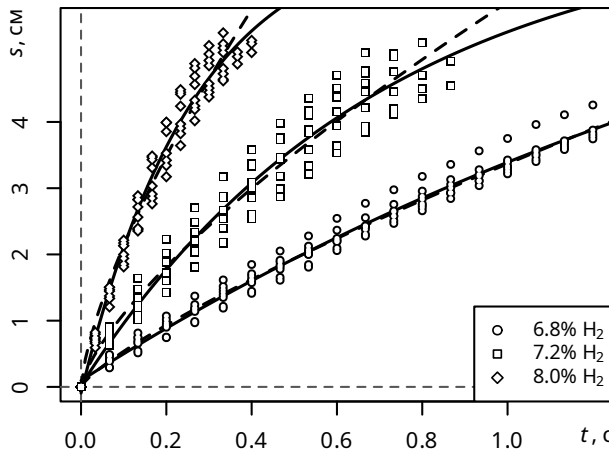


Рис. 6. Примеры аппроксимаций (2) и (3) длины пути $s(t)$ ультрабедных водородо-воздушных пламен в горизонтальных цилиндрических ячейках Хеле–Шоу при концентрациях водорода $x = 6.8, 7.2, 8.0$ об. %

этом путь $s(t)$, пройденный фронтом, неограниченно возрастает: $s(t) \rightarrow \infty$ при $t \rightarrow \infty$, а скорость движения $v(t)$ монотонно убывает и при $t \rightarrow \infty$ ограничена снизу нулем, $v(t) \rightarrow 0+$. Заметим, что в правой окрестности нуля при $t \rightarrow 0+$ скорость движения фронта неограниченно возрастает, $v(t) \rightarrow \infty$. Эти особенности, на взгляд авторов, делают модели типа (2) малоприменимыми для описания горения бедных и ультрабедных смесей в ограниченных объемах.

Нетрудно проверить, что зависимость длины пути, пройденного фронтом пламени, от времени, прошедшего с момента воспламенения смеси, $s(t)$, также может быть удовлетворительно описана экспоненциальной моделью с аддитивной ошибкой:

$$s_i = b_0[1 - \exp(-b_1 t_i)] + \varepsilon_i. \quad (3)$$

Можно показать, что экспоненциальная модель в рамках гипотезы (3) удовлетворительно описывает процесс распространения некоторого усредненного фронта пламени $s(t)$ с конечной положительной скоростью $v(t)$ в некотором Пути $s(t)$, пройденный этим фронтом, монотонно возрастает и при $t \rightarrow \infty$ ограничен сверху пределом $s(t) \rightarrow b_0$, определяемым коэффициентом b_0 , а его скорость $v(t)$ монотонно убывает и при $t \rightarrow \infty$ ограничена снизу нулем, $v(t) \rightarrow 0+$.

Сплошными и штриховыми линиями на рис. 6 показаны примеры аппроксимации выборочных данных при концентрациях водорода $x = 6.8, 7.2, 8.0$ об. % с помощью степенной (2) и экспоненциальной (3) моделей соответственно. Усредненное по выборочной совокупности среднее квадратическое

отклонение для обеих аппроксимаций не превышает величины порядка 0.25 см.

Как видно из сопоставления графиков, приведенных на рис. 6, обе модели, (2) и (3), дают вполне удовлетворительные результаты на временном интервале, ограниченном эмпирическими данными, $0 < t < t_1$, где t_1 — время распространения фронта пламени до границы ячейки Хеле–Шоу. Значимые различия между моделями (2) и (3) проявляются лишь за пределами указанного интервала при $t > t_1$ в связи с тем, что существенно различается общая асимптотика функций (2) и (3) во времени при $t \rightarrow \infty$.

В таблице приведены статистические оценки компонент вектора параметров $\mathbf{b} = (b_0, b_1)$ для степенной (2) и экспоненциальной (3) моделей процесса распространения ультрабедных водородо-воздушных пламен в горизонтальных цилиндрических ячейках Хеле–Шоу при различных концентрациях водорода x от 6.0 до 9.0 об. %.

Таблица. Статистические оценки параметров экспоненциальной (3) и степенной (2) моделей

[H ₂], об. %	Модель (3)		Модель (2)	
	b_0	b_1	b_0	b_1
x				
6.0	8.74	0.46	2.69	0.89
6.2	9.55	0.51	3.03	0.96
6.8	7.78	0.57	3.37	0.80
7.0	9.33	0.64	4.42	0.81
7.1	7.82	0.93	4.82	0.75
7.2	6.96	1.46	5.81	0.72
7.45	6.98	2.17	7.44	0.69
8.0	7.15	3.52	10.91	0.71
8.5	6.98	5.15	14.03	0.71
9.0	7.07	6.33	17.20	0.73

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дифференцирование аппроксимирующих функций $s(t)$ из моделей (2) и (3) позволяет получить временные зависимости (4) и (5) для скоростей фронта в горизонтальной ячейке Хеле–Шоу, усредненных по выборке ДПП:

$$v = b_0 b_1 t^{b_1 - 1}, \quad (4)$$

$$v = b_0 b_1 e^{-b_1 t}. \quad (5)$$

Скейлинговые соотношения (4) и (5) определяют зависимость усредненной скорости фронта пламени от времени в процессе его эволюции при фиксированной стехиометрии водородо-воздушной сме-

си — от возникновения пламени в результате искрового зажигания до достижения им внешней границы, ограниченной стенками ячейки Хеле–Шоу.

В степенной модели (2) скорость фронта пламени v также монотонно убывает по времени t с конечной скоростью, стремящейся к нулю, но начальная скорость фронта пламени при $b_1 \in (0, 1)$ является неограниченной величиной, что плохо согласуется с физической моделью процесса сгорания однородной газовой смеси:

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow 0+} b_0 b_1 t^{b_1-1} &= \infty, \\ \lim_{t \rightarrow +\infty} b_0 b_1 t^{b_1-1} &= 0. \end{aligned} \quad (6)$$

В экспоненциальной модели (3) скорость фронта пламени v монотонно убывает по времени t , при этом начальная скорость фронта пламени $v_0 = b_0 b_1$ ограничена и больше нуля, а конечная скорость стремится к нулю:

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow 0+} b_0 b_1 e^{-b_1 t} &= v_0, \\ \lim_{t \rightarrow +\infty} b_0 b_1 e^{-b_1 t} &= 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Сравнительный анализ степенной (2) и экспоненциальной (3) аппроксимаций, представленных на рис. 6, показывает, что с увеличением концентрации водорода в воздухе увеличивается как начальная v_0 , так и текущая v скорости фронта пламени, усредненные по ансамблю ДШП. На рис. 7 показана оценка эмпирической зависимости начальной скорости фронта пламени v_0 от концентрации водорода x .

Нетрудно увидеть, что при объемных концентрациях водорода $x \geq 7.0$ об. % зависимость может быть аппроксимирована линейной функцией с положительным угловым коэффициентом. При более низких концентрациях $x < 7.0$ об. % H_2 существуют лишь самозатухающие или самоподдерживающиеся ДШП. При этом динамика дрейфа самозатухающих шаровых пламен в значительной степени имеет стохастический характер. С учетом этих фактов для однородной (по всем исследуемым концентрациям водорода) аппроксимации зависимости $v_0(x)$ предлагается логарифмически-экспоненциальная модель с аддитивной погрешностью:

$$v_{0j} = \ln(c_0 + \exp(c_1 + c_2 x_j)) + \varepsilon_j, \quad (8)$$

где $\mathbf{c} = (c_0, c_1, c_2)$ — вектор параметров, оцениваемый на основе данных выборки $\{x_j, v_{0j}\}$ для $j = 1, 2, \dots, m$. Доверительный интервал для углового коэффициента модели (8) по показанным на рис. 7 выборочным данным имеет вид

$$I_{0.95}(c_2) = (18.8, 21.1) \text{ см/с.}$$

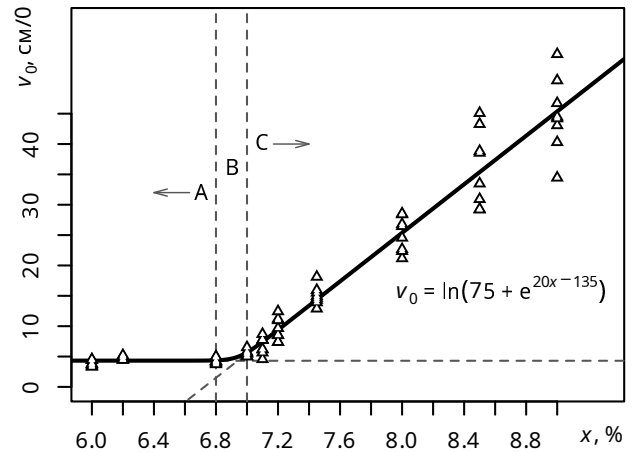


Рис. 7. Зависимость (8) начальной скорости $v_0(x)$ ультрабедных водородо-воздушных пламен в горизонтальных цилиндрических ячейках Хеле–Шоу от объемной концентрации водорода x

При этом усредненные по выборочной совокупности оценки среднего и среднеквадратичного отклонений будут соответственно равны $c_2 \approx 20.0$ см/с при $\sigma_{c_2} \approx 0.6$ см/с.

Скейлинговое соотношение (8) определяет зависимость максимальной скорости пламени $v_0(x)$ от начальной концентрации водорода в исследуемых ультрабедных водородо-воздушных смесях. Аппроксимирующая функция модели (8) описывает переход от горизонтальной асимптоты $v_0 = \ln 75 \approx 4.32$ см/с при $x < x_c$ (область A на рис. 7) к наклонной асимптоте $v_0 = 20x - 135$ при $x \geq x_c$ (область C на рис. 7), где $x_c = (\ln 75 + 135)/20 \approx 6.95$ об. %. Последний параметр модели (8) $c_2 \approx 20.0$ см/с соответствует увеличению начальной скорости фронта пламени v_0 при увеличении объемной концентрации водорода в воздухе на один процент, а точка пересечения наклонной и горизонтальной асимптот $x_c = (\ln 75 + 135)/20$ — оценке критической концентрации водорода в воздухе $x_c \approx 6.95$ об. %, которая будет соответствовать переходу фронта ультрабедного водородо-воздушного пламени из неразветвляющегося в саморазветвляющееся состояние (область B на рис. 7).

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для изучения динамики квазидвумерного ультрабедного водородо-воздушного пламени, свободно расширяющегося в горизонтальной замкнутой цилиндрической ячейке Хеле–Шоу, в этой работе предложен метод композиции последовательно

инвертированных кадровых проекций видеозаписей экспериментов, фиксирующих конденсационные следы фронта пламени на прозрачной стенке камеры в видимом свете.

Для количественной оценки начальной и усредненной скоростей движения фронта ультрабедного водородо-воздушного пламени предложены временное (3) и стехиометрическое (8) скейлинговые соотношения.

Первое скейлинговое соотношение соответствует усредненным зависимостям перемещений и скорости движения фронта пламени от времени. Соотношение (3) предлагает экспоненциальную аппроксимацию перемещения фронта пламени в водородо-воздушных смесях с начальной концентрацией водорода, превышающей критическое значение: $x \geq x_c \approx 6.95$ об. % для плоской горизонтальной ячейки Хеле–Шоу с толщиной канала 5 мм. В этих водородо-воздушных смесях существуют саморазветвляющиеся ДШП. Из модели (3) следует, что в начальный момент времени шаровые пламена имеют максимальную скорость движения v_0 , которая экспоненциально снижается с течением времени.

Для аппроксимации зависимости максимальных (начальных) скоростей фронта v_0 пламени от начальной концентрации водорода x предлагается второе скейлинговое соотношение, описываемое логарифмически-экспоненциальной функцией (8). Для всех типов пламени начальная скорость v_0 линейно зависит от начальной концентрации водорода для всех водородо-воздушных смесей с $x > x_c$.

Наличие единого скейлингового соотношения $v_0(x)$ для двух топологически различных типов ультрабедных водородо-воздушных пламен можно интерпретировать как наличие единого механизма перехода через каскад бифуркаций от дискретных фронтов изолированных шаровых пламен к квазинепрерывному фронту дефлаграционного пламени с ростом объемной концентрации водорода в ультрабедной водородо-воздушной смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. von Humboldt and J. F. Gay-Lussac, *Versuche über die Eudiometrischen Mittel und über das Verhältnis der Bestandtheile der Atmosphäre*, J. Phys. **LX**, 38 (1805).
2. H. F. Coward and F. Brinsley, *The Dilution-Limits of Inflammability of Gaseous Mixtures. Part I. The Determination of Dilution-Limits. Part II. The Lower Limits for Hydrogen, Methane, and Carbon Monoxide in Air*, J. Chem. Soc. Trans. **105**, 1859 (1914).
3. D. E. Mallard and H. L. le Chatelier, *Étude sur la Combustion des Mélanges Gazeux Explosifs*, Ann. Mines. **4**, 296 (1883).
4. H. Bunte, *Über die Neuere Entwicklung der Flammenbeleuchtung*, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft **31**, 5 (1898).
5. P. Eitner, *Untersuchungen über die Explosionsgrenzen Brennbarer Gase und Dämpfe*, Habilitationsschrift, München (1902).
6. G. Bohm and K. Clusius, *Die Struktur Aufsteigender H_2 - O_2 -Flammen*, Z. Naturforschg. **3a**, 386 (1948).
7. P. D. Ronney, *Near-Limit Flame Structures at Low Lewis Number*, Comb. Flame **82**, 1 (1990).
8. P. D. Ronney, K. N. Whaling, A. Abbud-Madrid et al., *Stationary Premixed Flames in Spherical and Cylindrical Geometries*, AIAA J. **32**, 569 (1994).
9. Я. Б. Зельдович, *Теория горения и детонации газов*, АН СССР, Москва (1944).
10. P. D. Ronney, *Understanding Combustion Processes through Microgravity Research*, Proc. Combust. Inst. **27**, 2485 (1998).
11. K. Maruta, M. Yoshida, Y. Ju et al., *Experimental Study on Methane-Air Premixed Flame Extinction at Small Stretch Rates in Microgravity*, Proc. Combust. Inst. **26**, 1283 (1996).
12. R. Fursenko, S. Minaev, H. Nakamura et al., *Cellular and Sporadic Flame Regimes of Low-Lewis-Number Stretched Premixed Flames*, Proc. Combust. Inst. **34**, 981 (2013).
13. Y. L. Shoshin and L. P. H. de Goeij, *Experimental Study of Lean Flammability Limits of Methane/Hydrogen/Air Mixtures in Tubes of Different Diameters*, Exp. Therm. Fluid Sci. **34**, 373 (2010).
14. Y. Shoshin, J. van Oijen, A. Sepman et al., *Experimental and Computational Study of the Transition to the Flame Ball Regime at Normal Gravity*, Proc. Combust. Inst. **33**, 1211 (2011).
15. F. E. Hernández-Pérez, B. Oostenrijk, Y. Shoshin et al., *Formation, Prediction and Analysis of Stationary and Stable Ball-Like Flames at Ultra-Lean and Normal-Gravity Conditions*, Combust. Flame **162**, 932 (2015).

16. G. Joulin and G. I. Sivashinsky, *Influence of Momentum and Heat Losses on the Large-Scale Stability of Quasi-2D Premixed Flames*, Combust. Sci. Tech. **98**, 1 (1994).
17. J. Sharif, M. Abid, and P. D. Ronney, *Premixed-Gas Flame Propagation in Hele-Shaw Cells*, in Spring Technical Meeting, US Section of Combustion Institute, March 15-17 (1999), p. 352
18. J. Wongwivat, J. Gross, and P. D. Ronney, *Flame Propagation in Narrow Channels at Varying Lewis Numbers*, in Proc. ICDERS-2015 (2015), p. 258
19. C. Almarcha, J. Quinard, B. Denet et al., *Experimental Two Dimensional Cellular Flames*, Phys. Fluids, **27**, 9 (2015).
20. E. Al Sarraf, C. Almarcha, B. Radisson et al., *Flame Instability in a Hele-Shaw Cell: Thickness Effect*, in Proc. 8th European Combustion Meeting (2017), p. 357.
21. M. M. Alexeev, O. Yu. Semenov, and S. E. Yakush. *Experimental Study on Cellular Premixed Propane Flames in a Narrow Gap Between Parallel Plates*, Combust. Sci. Technol. **191**, 1256 (2019).
22. M. Kuznetsov and J. Grune, *Experiments on Flame Acceleration and DDT for Hydrogen/Air Mixtures in a Thin Layer Geometry*, Int. J. Hydrog. Energy **44**, 8727 (2019).
23. F. Veiga-Lopez, M. Kuznetsov, J. Yanez et al., *Flame Propagation Near the Limiting Conditions in a Thin Layer Geometry*, in Proc. 8th ICHS (2019), p. 193.
24. F. Veiga-Lopez, M. Kuznetsov, D. Martínez-Ruiz et al., *Unexpected Propagation of Ultra-Lean Hydrogen Flames in Narrow Gaps*, Phys. Rev. Lett. **124**, 174501 (2020).
25. I. Brailovsky and G. I. Sivashinsky, *On Stationary and Travelling Flame Balls*, Combust. Flame **110**, 524 (1997).
26. S. Minaev, L. Kagan, G. Joulin et al., *On Self-Propagating Flame Balls*, Combust. Theory Model. **5**, 609 (2001).
27. I. A. Kirillov, *Physics-Based Approach for Reduction Uncertainties in Concentration Limits of “Slow-to-Fast” Flame Transition in Hydrogen-Air Gas Mixtures*, in Technical Meeting on Hydrogen Management in Severe Accidents in VIC, Vienna, Austria, 25–28 September (2018), p. 259.
28. А. С. Мелихов, И. А. Кириллов, В. П. Денисенко, *Устройство для определения концентрационных пределов распространения пламени по газовым смесям в условиях, соответствующих невесомости*, Патент RU 2702422 С1, Дата подачи заявки: 11.05.2018, Опубликовано: 08.10.2019.
29. I. A. Kirillov, *On Flame Ball-to-Deflagration Transition in Hydrogen-Air Mixtures*, in Proc. ICHS-2021 (2021), p. 134.
30. V. P. Denisenko, S. S. Kingsep, I. A. Kirillov et al., *Critical Morphological Phenomena During Ultra-Lean Hydrogen-Air Combustion in Closed Horizontal Hele-Shaw Cell*, in Proc. ICHS-2021 (2021), p. 128.
31. A. Domínguez-González, D. Martínez-Ruiz, and M. Sánchez-Sanz, *Stable Circular and Double-Cell Lean Hydrogen-Air Premixed Flames in Quasi Two-Dimensional Channels*, Proc. Combust. Inst. (2022).
32. Ю. А. Гостинцев, А. Г. Истратов, Н. И. Кидин и др. *Автотурбулизация газовых пламен. Теоретические трактовки*, ТВТ **37**, 633 (1999).
33. ImageJ, *Image Processing and Analysis in Java*, Version: 1.53t, URL: <https://imagej.net/ij/>.
34. В. Е. Борисов, С. Е. Якуш, *Численное моделирование распространения метанового пламени в зазоре между параллельными пластинами*, Препринт №004 ИПМ им. М. В. Келдыша (2019).
35. J. Huo, H. Su, L. Jiang et al., *The Effect of Gap Width on Premixed Flame Propagation in Non-Adiabatic Closed Hele-Shaw Cells*, Combust. Sci. Technol. **194**, 2793 (2021).
36. S. Diao, X. Wen, Z. Guo et al., *Flame Propagation Characteristics of Syngas-Air in the Hele-Shaw Duct with Different Equivalence Ratio and Ignition Positions*, ACS Omega **7**, 20118 (2022).
37. G. Gu, J. Huang, W. Han et al., *Propagation of Hydrogen-Oxygen Flames in Hele-Shaw Cells*, Int. J. Hydrog. Energy **46**, 12009 (2021).
38. P. V. Moskalev, V. P. Denisenko, and I. A. Kirillov, *Scaling Laws for Velocity Dynamics of the Ultra-Lean Hydrogen-Air Flames Expanding in Horizontal Cylindrical Hele-Shaw Cell*, in Proc. ICDERS-2022 (2022), p. 221.

НЕЛИНЕЙНАЯ ЭЛЕКТРО-ГИДРОДИНАМИКА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Е.С. Пикина^{a,b}, А.Р. Муратов^b, Е.И. Кац^a, В.В. Лебедев^{a,c}

*^a Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская область, Россия*

*^b Институт проблем нефти и газа Российской академии наук
119917, Москва, Россия*

*^c Высшая школа экономики
101000, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 16 апреля 2023 г.,
после переработки 16 апреля 2023 г.
Принята к публикации 26 апреля 2023 г.

Представлена полная система нелинейных динамических уравнений для нематических и смектических A жидких кристаллов, находящихся под действием переменного электрического поля. Локальное электрическое поле, действующее в жидком кристалле, складывается из внешнего поля, поля, возникающего в результате деформации параметра порядка жидкого кристалла, и поля, создаваемого заряженными примесями. Система стремится уменьшить полное электрическое поле, поскольку это уменьшает плотность энергии. Подчеркнем, что данная проблема не является чисто академической. Прецизионность современных исследований жидких кристаллов настолько высока, что даже малые отклонения от линейного поведения системы могут быть обнаружены и измерены с высокой точностью. Мы работаем в рамках приближения макроскопической динамики (гидродинамики), что позволяет рассматривать процессы, происходящие в конденсированных средах на достаточно больших пространственных и временных масштабах. Хорошо известно, что нелинейные гидродинамические уравнения успешно применяются для описания течений простых жидкостей. Проблема включения мягких (голдстоуновских) степеней свободы параметра порядка в систему гидродинамических уравнений также была успешно решена для жидкокристаллических мезофаз, характеризующихся спонтанным нарушением ориентационной или трансляционной симметрии. Однако очевидно, что для изучения свойств сильно возмущенных жидкокристаллических систем, находящихся выше порога различных электро-гидродинамических неустойчивостей, полная система нелинейных уравнений гидродинамики должна учитывать и мягкие электромагнитные степени свободы. Примерами таких неустойчивостей являются классическая неустойчивость Цветкова–Карра–Хельфриха, обусловленная конкуренцией электрического и вязкого вращающих моментов сил, флексоэлектрическая неустойчивость и т.д. Все это говорит о необходимости построения для жидких кристаллов, находящихся под действием переменного электрического поля, полной точной системы электрогидродинамических уравнений, которая бы регулярно учитывала все нелинейные эффекты. Эту, вне всякого сомнения, амбициозную и масштабную задачу мы и решаем в данной работе, что открывает новые возможности развития и применения физики нелинейных эффектов, нелинейных сред, что является сейчас одним из передовых направлений исследований.

DOI: 10.31857/S004445102307012X
EDN:GGBNQV

1. ВВЕДЕНИЕ

Нелинейные явления в конденсированных средах и, в частности, в жидких кристаллах, являются

сейчас одной из самых горячих тем как в физике, так и в связанных областях науки. Действительно, жидкие кристаллы — это «мягкие», т.е. легко возбуждаемые и легко деформируемые системы, и именно поэтому они оказываются одними из наиболее привлекательных объектов для изучения нелинейных эффектов. Совершенствование экспериментальных методов и повышение их точности привело

к получению ряда новых интересных результатов, все еще ожидающих теоретического осмысления. В этой связи стоит отметить три недавние публикации [1–3], а также инициированные ими работы других групп, где аналогичные явления наблюдались для разных жидких кристаллов и при различных экспериментальных условиях [4–9]. В этих работах авторы наблюдали возникновение и распространение уединенного ограниченного в трех пространственных измерениях долгоживущего солитон-подобного возмущения переориентации нематического молекулярного директора в относительно тонком слое (3–30 мкм) однородно упорядоченного нематического жидкого кристалла, обладающего отрицательной анизотропией тензоров диэлектрической проницаемости и электропроводности и заключенного в электрооптическую ячейку, помещенную в сильное переменное электрическое поле. Для таких возбуждений, проявляющих солитоноподобные свойства, нелинейность системы должна играть существенную роль, компенсируя распывание возбуждений (см., например, [10, 11] для гамильтоновых систем и [12–14] для диссипативных неравновесных систем).

В настоящей работе мы рассматриваем одноосные жидкие кристаллы, а именно, нематики (N) и смектики A (SmA), которые являются идеальными системами с точки зрения изучения нелинейных явлений. Нематические жидкие кристаллы [15] представляют собой анизотропные жидкости с дальним ориентационным порядком, определяемым единичным вектором (директором $\mathbf{n}$). В смектике A одноосная ориентационная анизотропия дополняется нарушенной в одном измерении трансляционной симметрией. Отправной точкой для теоретического исследования динамических явлений в жидких кристаллах является вывод полной системы нелинейных динамических уравнений. Полный набор динамических уравнений для любой системы должен включать все гидродинамические переменные, связанные с общими законами сохранения и нарушениями непрерывной симметрии. При достаточно низкой проводимости системы σ , что обычно имеет место для жидких кристаллов, нужно также учитывать мягкие (медленные для малых σ) электромагнитные степени свободы. Мы не нашли в литературе последовательного вывода общих нелинейных электрогидродинамических уравнений для жидкокристаллических мезофаз. Отметим, однако, две важные работы [16, 17], в первой из которых электромагнитные степени свободы были включены в описание динамики магнетиков, а во второй использованы для задач квантовой гравитации.

Цель данной работы — получить полную систему точных нелинейных динамических уравнений для нематической и смектической A мезофаз, что является обязательным шагом для изучения в них любых нелинейных эффектов, которые обсуждаются, начиная примерно с работ 50-летней давности [18] и до совсем недавнего времени [19].

Для вывода уравнений мы используем метод скобок Пуассона [20–22], позволяющий получать точные бездиссипативные (реактивные) нелинейные уравнения динамики для мягких (гидродинамических) переменных, которые автоматически удовлетворяют всем законам сохранения: массы, энергии, импульса. В рамках предложенного подхода флексоэлектрический эффект учитывается путем введения вектора флексополяризации, что позволяет принять во внимание взаимодействие электрического поля и жидкого кристалла, а упругость мезофаз учитывается путем введения в плотность энергии соответствующей упругой энергии. Далее, основываясь на общих термодинамических соотношениях, обеспечивающих рост энтропии, к реактивным уравнениям добавляются диссипативные члены, дополнительно учитывающие вязкость, теплопроводность и электропроводность системы. Полученный набор уравнений представляет не только интеллектуальный интерес. Он необходим для корректного изучения любых нелинейных динамических явлений в жидких кристаллах. В настоящей работе мы ограничимся только нематическими и смектическими A жидкими кристаллами, чтобы избежать громоздких выражений с большим количеством феноменологических параметров. Благодаря высокой симметрии указанных фаз (с осью вращения бесконечного порядка) уравнения могут быть представлены в относительно компактной форме. При необходимости могут быть построены уравнения и для менее симметричных типов жидких кристаллов (например, для двусных нематиков или наклонных смектиков C).

В результате мы впервые представляем общие уравнения гидродинамики для нематиков или смектиков A во внешнем электромагнитном поле. Подчеркнем, что нелинейные динамические уравнения нематиков и смектиков A известны (см., например, [20, 21, 23]). Линейная теория низкочастотной электрогидродинамической неустойчивости также была разработана довольно давно [24]. Однако последовательная полная нелинейная гидродинамическая теория жидких кристаллов как с реактивными, так и с диссипативными (необратимыми) членами, включающая мягкие степени свободы электромагнитно-

го поля, до сих пор отсутствовала. Этот пробел в теории существовал и требовал разрешения, несмотря на наличие некоторых относящихся к проблеме работ [25–30]. Дело в том, что в этих публикациях использовался подход, когда сначала выписываются все разрешенные симметрией члены рассматриваемого порядка по отклонениям переменных величин от равновесного значения в отсутствии внешнего поля, после чего, учитывая законы сохранения основных физических величин, производится отбор релевантных членов. Эта процедура громоздка даже для получения уравнений первого порядка (линейного приближения), а при учете нелинейностей второго порядка указанный подход требует полного повторения процедуры вывода уравнений, и так с каждым следующим порядком.

Статья построена следующим образом. В разд. 2 мы иллюстрируем наш подход, выводя известные уравнения электромагнитного поля в сплошной изотропной среде. В разд. 3 выводятся нелинейные уравнения нематиков в присутствии переменного электромагнитного поля. В разд. 4 мы выводим нелинейные уравнения для смектиков A в присутствии переменного электромагнитного поля. В разд. 5 содержится заключение. В Приложении 5 мы выводим выражения для скобок Пуассона векторных полей. В Приложении 5 обсуждается роль конечной скорости среды в электромагнитных эффектах.

2. ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЕ ПОЛЕ

Основной целью данной работы является получение полной системы точных нелинейных динамических уравнений нематиков и смектиков A во внешнем переменном электромагнитном поле. Для наглядной демонстрации нашего подхода приведем сначала вывод известных уравнений электромагнитного поля в изотропной сплошной среде. Будем использовать приближение слабого проводника, в рамках которого поляризуемость среды может конкурировать с проводимостью на интересующих нас частотах. Указанное приближение позволяет исследовать роль как поляризуемости среды, так и ее проводимости. Поляризуемость может быть учтена в рамках термодинамического подхода, тогда как проводимость является кинетическим явлением.

Электромагнитное поле в сплошной среде определяется уравнениями Максвелла

$$\partial_t \mathbf{D} = \mathbf{c} \nabla \times \mathbf{H}, \quad (1)$$

$$\partial_t \mathbf{B} = -\mathbf{c} \nabla \times \mathbf{E}. \quad (2)$$

Здесь $\mathbf{E}$ — электрическое поле, $\mathbf{B}$ — поле магнитной индукции, $\mathbf{D}$ — поле смещения, $\mathbf{H}$ — магнитное поле, а c — скорость света. Электрическое поле $\mathbf{E}$ и поле магнитной индукции $\mathbf{B}$ выражаются через векторный потенциал электромагнитного поля. Уравнения (1), (2) должны быть дополнены условиями для дивергенций $\mathbf{D}$ и $\mathbf{B}$. Мы предполагаем

$$\nabla \mathbf{D} = 0, \quad \nabla \mathbf{B} = 0. \quad (3)$$

Соотношение $\nabla \mathbf{B} = 0$ является точным и справедливо для любого электромагнитного поля, а соотношение $\nabla \mathbf{D} = 0$ подразумевает электронейтральность среды, т. е. предполагает, что плотность свободного заряда в жидком кристалле равна нулю. Оба условия (3) совместны с уравнениями Максвелла (1), (2).

Чтобы замкнуть систему уравнений (1), (2), следует связать $\mathbf{D}$, $\mathbf{H}$ с $\mathbf{E}$, $\mathbf{B}$. Это действие требует некоторой аккуратности. Прежде всего, рассмотрим идеальный диэлектрик, где диссипативными эффектами (например, протеканием электрического тока) можно пренебречь. Такие диэлектрики можно описывать в рамках термодинамики. Термодинамическое тождество для внутренней энергии U диэлектрика записывается как [31]

$$dU = \frac{1}{4\pi} \mathbf{E} d\mathbf{D}_0 + \frac{1}{4\pi} \mathbf{H}_0 d\mathbf{B} + \dots \quad (4)$$

Здесь $\mathbf{D}_0$ — поле смещения, а $\mathbf{H}_0$ — магнитное поле, взятое с учетом только электрической и магнитной поляризуемости среды. Точки в уравнении (4) обозначают дополнительные слагаемые, связанные с другими термодинамическими величинами, такими как плотность массы ρ . В квадратичном приближении соотношение (4) приводит к

$$\mathbf{D}_0 = \epsilon \mathbf{E}, \quad \mathbf{B} = \mu \mathbf{H}_0, \quad (5)$$

где ϵ — коэффициент диэлектрической проницаемости, а μ — коэффициент магнитной проницаемости.

Динамическое уравнение для идеального диэлектрика может быть найдено с помощью скобок Пуассона. В этих терминах в классической механике динамическое уравнение для переменной ϕ записывается как [32]

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \{\mathcal{H}, \phi\}, \quad (6)$$

где $\mathcal{H}$ обозначает гамильтониан (энергию системы), а $\{\dots\}$ обозначает скобки Пуассона. В отличие от классической механики, переменные, описывающие сплошную среду, являются полями, зависящими от времени и пространственных координат. Уравнение

для этих полей имеет тот же вид (6). Однако гамильтониан $\mathcal{H}$ среды является интегралом по пространству от плотности энергии U , зависящей от полей:

$$\mathcal{H} = \int dV U(\mathbf{D}_0, \mathbf{B}, \dots), \quad (7)$$

где точки обозначают другие термодинамические переменные. Чтобы вывести динамические уравнения, необходимо знать выражения для скобок Пуассона для полей, см. [20, 21].

Рассмотрим динамические уравнения для электромагнитного поля. Чтобы найти скобки Пуассона для величин $\mathbf{D}_0, \mathbf{B}$, удобно использовать определения $\mathbf{E}, \mathbf{B}$, выраженные через векторный потенциал $\mathbf{A}$. Необходимую нам скобку Пуассона для векторов электрического смещения и магнитного поля можно вычислить, используя общие выражения для скобок Пуассона из Приложения 5:

$$\{B_j(\mathbf{r}), D_{0k}(\mathbf{x})\} = 4\pi c \epsilon_{jmk} \partial_m \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}), \quad (8)$$

(см. Приложение 5). Здесь ϵ_{jmk} — антисимметричный тензор Леви-Чивита, а производная $\partial_m \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x})$ означает $\partial \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}) / \partial r_m$. Важно отметить, что полученное нами выражение (8) для скобки Пуассона $\{B_j(\mathbf{r}), D_{0k}(\mathbf{x})\}$ совпадает с выражением, приведенным Воловиком в работе [17]. Скобки Пуассона $\mathbf{B}, \mathbf{D}_0$ с другими гидродинамическими переменными равны нулю.

Используя выражение (8), получаем

$$\begin{aligned} \partial_t \mathbf{B} &= \{\mathcal{H}, \mathbf{B}\} = -c \nabla \times \mathbf{E}, \\ \partial_t \mathbf{D}_0 &= \{\mathcal{H}, \mathbf{D}_0\} = c \nabla \times \mathbf{H}_0, \end{aligned} \quad (9)$$

где мы использовали выражение (7) и термодинамическое тождество (4). Этот же результат получен в Приложении 5, см. уравнение (84). Уравнение (9) — это уравнение (1), где $\mathbf{D}, \mathbf{H}$ заменены на $\mathbf{D}_0, \mathbf{H}_0$, как и должно быть в идеальном диэлектрике.

Теперь необходимо включить в рассмотрение диссипативные члены. Уравнение (2) является точным и никаких диссипативных членов добавлять к нему не следует. Диссипативный член, пропорциональный $\mathbf{E} = 4\pi \delta \mathcal{H} / \delta \mathbf{D}_0$, следует включить в уравнение для $\mathbf{D}_0$:

$$\partial_t \mathbf{D}_0 = c \nabla \times \mathbf{H} - 4\pi \sigma \mathbf{E}. \quad (10)$$

Кинетический коэффициент σ является проводимостью, так что последний член в уравнении (10) является током свободных зарядов (со знаком минус). Мы игнорируем разницу между $\mathbf{H}$ и $\mathbf{H}_0$, пренебрегая магнитной диссипацией. Сравнивая уравнения (10) и (1), мы заключаем, что

$$\partial_t \mathbf{D} = \partial_t \mathbf{D}_0 + 4\pi \sigma \mathbf{E}. \quad (11)$$

Это стандартное выражение для поля смещения, включающее поляризационный вклад и ток свободных зарядов.

Далее мы построим обобщение приведенной выше схемы для нематиков и смектиков А. Магнитные эффекты в жидких кристаллах слабы, поэтому мы полагаем коэффициент магнитной проницаемости равным единице, $\mu = 1$, и игнорируем эффекты, связанные с магнитной диссипацией. В этом случае $\mathbf{H} = \mathbf{B}$, что будет подразумеваться ниже. Напротив, электрическая поляризуемость и электропроводность играют значительную роль в жидких кристаллах. Для адекватного описания жидкокристаллических систем необходимо учитывать оба эти явления.

3. ДИНАМИКА НЕМАТИКОВ

Начнем наше рассмотрение с термодинамического описания нематиков. Используя идеальный диэлектрик как первое приближение для нематика, определим плотность энергии U , зависящую от плотности массы ρ , плотности энтропии S , плотности импульса $\mathbf{J}$ и директора $\mathbf{n}$, а также от поля смещения $\mathbf{D}_0$ и поля магнитной индукции $\mathbf{B}$ [31]. Обозначение $\mathbf{D}_0$ подразумевает, что мы учитываем только вклад в поле смещения, связанный с поляризацией жидкого кристалла, как это должно быть в идеальном диэлектрике. Вклад в уравнение для $\mathbf{D}_0$, связанный с проводимостью (т.е. с диссипацией), должен быть введен отдельно, как кинетический член.

Термодинамическое тождество для нематика в присутствии электрического и магнитного полей является прямым обобщением термодинамического тождества для твердого диэлектрика (см., например, [31]) и имеет вид

$$\begin{aligned} dU &= \frac{1}{4\pi} \mathbf{E} d\mathbf{D}_0 + \frac{1}{4\pi} \mathbf{H}_0 d\mathbf{B} + T dS + \mu d\rho + \mathbf{v} d\mathbf{J} + \\ &+ \frac{\partial U}{\partial \mathbf{n}} d\mathbf{n} + \frac{\partial U}{\partial (\partial_i \mathbf{n})} d(\partial_i \mathbf{n}). \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь, как и выше, $\mathbf{E}$ — электрическое поле, $\mathbf{H}_0$ — магнитное поле, T — температура, $\mathbf{v}$ — скорость среды и μ — химический потенциал. Как и выше для $\mathbf{D}_0$, символ $\mathbf{H}_0$ означает, что мы учитываем только вклады в магнитное поле, связанные с магнитной поляризацией, игнорируя кинетические процессы. Заметим, что в соответствии с Галилеевской инвариантностью $\mathbf{J} = \rho \mathbf{v}$. Давление системы p связано с U с помощью преобразования Лежандра

$$p = \frac{1}{4\pi}(\mathbf{D}_0 \mathbf{E} + \mathbf{B} \mathbf{H}_0) + \rho\mu + ST + \mathbf{J} \mathbf{v} - U. \quad (13)$$

Из уравнения (13) получается следующее термодинамическое тождество для давления:

$$dp = \frac{1}{4\pi} \mathbf{D}_0 d\mathbf{E} + \frac{1}{4\pi} \mathbf{B} d\mathbf{H}_0 + S dT + \rho d\mu + \mathbf{J} d\mathbf{v} + \frac{\partial U}{\partial \mathbf{n}} d\mathbf{n} - \frac{\partial U}{\partial (\partial_i \mathbf{n})} d(\partial_i \mathbf{n}), \quad (14)$$

эквивалентное соотношению (12).

3.1. Бездиссипативные уравнения

Как уже было отмечено, бездиссипативные динамические уравнения произвольной системы могут быть построены с помощью скобок Пуассона (см. [20, 21]). В рамках этого метода уравнение для любого поля записывается в виде (6), где гамильтониан $\mathcal{H}$ является интегралом по пространству (7) от плотности энергии U , зависящей от полей. Для нематиков гамильтониан представляется в виде

$$\mathcal{H} = \int dV U(\mathbf{D}_0, \mathbf{B}, \mathbf{J}, S, \rho, \mathbf{n}, \partial_i \mathbf{n}). \quad (15)$$

Динамические уравнения для полей $\mathbf{D}_0, \mathbf{B}, \mathbf{J}, S, \rho, \mathbf{n}$ можно записать в виде (6), используя соответствующие выражения для скобок Пуассона.

Найдем полный набор скобок Пуассона, необходимых для изучения нематодинамики в электромагнитном поле (включая динамику самого электромагнитного поля), следуя работам [20–22, 33]. Поскольку макроскопические динамические уравнения являются локальными, скобки Пуассона для любой пары гидродинамических переменных пропорциональны дельта-функции или ее пространственной производной. Скобки Пуассона для гидродинамических переменных $\rho, S, \mathbf{J}$ известны [20, 21], и соответствующие ненулевые скобки Пуассона имеют вид

$$\{J_i(\mathbf{r}), \rho(\mathbf{x})\} = \rho(\mathbf{r}) \partial_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}), \quad (16)$$

$$\{J_i(\mathbf{r}), S(\mathbf{x})\} = S(\mathbf{r}) \partial_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}), \quad (17)$$

$$\{J_k(\mathbf{r}), J_i(\mathbf{x})\} = J_i(\mathbf{r}) \partial_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}) + \partial_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}) J_k(\mathbf{x}). \quad (18)$$

Здесь, как и выше, производная вида $\partial_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x})$ означает $\partial \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}) / \partial r_i$.

Что касается директора $\mathbf{n}$, то как было отмечено в [21], в главном порядке по градиентам отличной от нуля оказывается только скобка Пуассона $\{\mathbf{J}(\mathbf{r}), \mathbf{n}(\mathbf{x})\}$

$$\{J_i(\mathbf{r}), n_k(\mathbf{x})\} = -\partial_i n_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}) - \partial_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}) \delta_{ik}^\perp(\mathbf{x}) n_j(\mathbf{x}), \quad (19)$$

где $\delta_{ik}^\perp = \delta_{ik} - n_i n_k$. Данное выражение получено для единичного векторного поля в Приложении 5 (см. формулу (74)). Скобка Пуассона (19) совпадает с соответствующей скобкой, найденной Воловиком для системы идеальных стержней, замороженных в поток жидкости [34]. Поправки к этой модели могут быть введены с помощью кинетических членов (см. разд. 3.2).

Скобка Пуассона для электромагнитного поля определяется уравнением (8). Скобки Пуассона $\mathbf{B}, \mathbf{D}_0$ с другими переменными равны нулю. Это подразумевает, в частности, что мы не включаем электромагнитный вклад в плотность импульса $\mathbf{J}$.

Зная все скобки Пуассона, мы получаем полный набор бездиссипативных нелинейных динамических уравнений для нематика

$$\partial_t \rho = \{\mathcal{H}, \rho\} = -\nabla \mathbf{J}, \quad \partial_t S = \{\mathcal{H}, S\} = -\nabla(S \mathbf{v}), \quad (20)$$

$$\partial_t n_i = \{\mathcal{H}, n_i\} = -\mathbf{v} \nabla n_i + n_j \delta_{ik}^\perp \partial_j v_k. \quad (21)$$

Напомним, что $\mathbf{v} = \mathbf{J} / \rho$.

Уравнения (20), (21) имеют тот же вид, что и в отсутствие электромагнитного поля. Уравнение для плотности импульса может быть записано как

$$\begin{aligned} \partial_t J_i = \{\mathcal{H}, J_i\} = & -\partial_k (v_k J_i) - \nabla \left(\frac{\partial U}{\partial (\nabla n_j)} \partial_i n_j \right) - \\ & -\partial_k (\Xi_j \delta_{ij}^\perp n_k) - \partial_i p + \frac{1}{4\pi} \partial_k (D_{0k} E_i + B_k H_{0i}) - \\ & - \frac{1}{4\pi c} \partial_t [\mathbf{D}_0 \times \mathbf{B}]_i, \end{aligned} \quad (22)$$

где величина

$$\Xi_i = -\frac{\partial U}{\partial n_i} + \partial_k \frac{\partial U}{\partial (\partial_k n_i)} \quad (23)$$

с точностью до знака совпадает с вариационной производная энергии по $\mathbf{n}$.

Последний член в уравнении (22), полученный с использованием уравнений (2), (3), (9), является взятой с обратным знаком производной по времени от плотности импульса электромагнитного поля (см. Приложение А). Уравнения (20)–(22) приводят к закону сохранения энергии

$$\begin{aligned} \partial_t U = & -\nabla \mathbf{Q}^{(r)} = -\frac{c}{4\pi} \nabla [\mathbf{E} \times \mathbf{H}] - \\ & -\nabla \left[\frac{\partial U}{\partial (\nabla n_i)} (\mathbf{v} \nabla n_i - n_k \delta_{ij}^\perp \partial_k v_j) \right] - \\ & -\partial_i [(\rho\mu + TS + \mathbf{J} \mathbf{v}) v_i] - \partial_k (\Xi_j n_k \delta_{ij}^\perp v_i), \end{aligned} \quad (24)$$

где реактивная плотность потока энергии обозначается через $\mathbf{Q}^{(r)}$.

Мы рассматриваем низкочастотные процессы и нерелятивистские гидродинамические движения. В этом случае индуцированное магнитное поле H мало по параметру v/c . Несмотря на это магнитное поле не может быть исключено из уравнений. Причина заключается в том, что вклад в уравнение (24), связанный с потоком электромагнитной энергии, плотность которого определяется вектором Пойнтинга, имеет вид

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} \mathbf{E} \times \mathbf{H}. \quad (25)$$

Таким образом, хотя магнитное поле имеет малость v/c , в выражении для потока электромагнитной энергии (25) эта малость компенсируется коэффициентом c .

3.2. Кинетические слагаемые

Итак, используя метод скобок Пуассона мы получили бездиссипативные динамические уравнения для нематических жидких кристаллов. Для учета диссипации эти уравнения должны быть дополнены кинетическими членами. Способ построения диссипативных членов основан на том, что они пропорциональны вариационным производным энергии по динамическим переменным (или их производным) с некоторыми коэффициентами (называемыми кинетическими коэффициентами). Кинетические коэффициенты должны удовлетворять симметрии Онсагера и приводить к положительному производству энтропии. Следуя этому подходу для нашего случая (нематические жидкие кристаллы), необходимо добавить кинетические члены к полученным выше динамическим уравнениям (9), (20)–(22).

Представленные ниже кинетические вклады в электрогидродинамические уравнения нематиков имеются в литературе по жидким кристаллам. Для директора $\mathbf{n}$ и гидродинамических степеней свободы они представлены в [15, 21, 25]. Вклады, обусловленные флексоэлектрическим эффектом и конечной проводимостью, но без гидродинамических степеней свободы, были выписаны в [27, 28, 35], а для линеаризованных электрогидродинамических уравнений в работе [36]. В нашей работе мы учитываем все кинетические термины вместе.

Уравнения, включающие диссипативные члены, могут быть найдены путем добавления упомянутых диссипативных вкладов в уравнения (20), (19) и (9):

$$\partial_t n_i = \{\mathcal{H}, n_i\} + \frac{1}{\gamma} \Xi_i -$$

$$- \frac{1-\lambda}{2} (n_j \delta_{ik}^\perp + n_k \delta_{ij}^\perp) \partial_k v_j, \quad (26)$$

$$\partial_t D_{0i} = c \epsilon_{ikn} \partial_k H_n - 4\pi \sigma_{ik} E_k, \quad (27)$$

$$\partial_t J_i = \{\mathcal{H}, J_i\} + \partial_k (\eta_{iknm} \partial_n v_m) + \partial_k \left[\frac{1-\lambda}{2} (n_i \delta_{jk}^\perp + n_k \delta_{ij}^\perp) \Xi_j \right], \quad (28)$$

$$\partial_t S = \{\mathcal{H}, S\} + \partial_i \left(\frac{\kappa_{ik}}{T} \partial_k T \right) + \frac{R}{T}, \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \partial_t U = & -\nabla \mathbf{Q}^{(r)} + \partial_i (\kappa_{ik} \partial_k T) + \\ & + \nabla \left(\frac{\partial U}{\partial (\nabla n_i)} \frac{\Xi_i}{\gamma} \right) + \partial_i (v_k \eta_{iknm} \partial_n v_m) - \\ & - \nabla \left[\frac{\partial U}{\partial (\nabla n_i)} \frac{1-\lambda}{2} (n_j \delta_{ik}^\perp + n_k \delta_{ij}^\perp) \partial_k v_j \right] + \\ & + \partial_k \left[v_i \frac{1-\lambda}{2} (n_i \delta_{jk}^\perp + n_k \delta_{ij}^\perp) \Xi_j \right], \end{aligned} \quad (30)$$

где

$$\begin{aligned} R = & \frac{\kappa_{ik}}{T} \partial_i T \partial_k T + \frac{1}{\gamma} \Xi^2 + \eta_{iknm} \partial_i v_k \partial_n v_m + \\ & + \sigma_{ik} E_i E_k. \end{aligned} \quad (31)$$

Здесь σ_{ik} — тензор электропроводности, κ_{ik} — тензор теплопроводности, η_{iknm} — тензор вязкости, γ — коэффициент вращательной вязкости и λ — некоторый кинетический коэффициент.

Симметрия Онсагера приводит к выводам, что тензоры σ_{ik} и κ_{ik} симметричны, а $\eta_{iknm} = \eta_{nmik}$. Кинетический вклад в тензор напряжений должен быть симметричным. Член с кинетическим коэффициентом λ явно симметричен. Симметрия вязкого вклада подразумевает $\eta_{iknm} = \eta_{kinm}$. Поскольку R/T — это скорость производства энтропии, величина R должна быть положительной. Это приводит к ряду необходимых неравенств для компонентов тензоров σ_{ik} , κ_{ik} , η_{iknm} , а также к условию $\gamma > 0$.

Существенно, что члены с кинетическим коэффициентом λ не вносят вклада в скорость производства энтропии, такие кинетические члены называются реактивными. Слагаемое с коэффициентом λ описывает отклонения от модели нематического жидкого кристалла в виде идеальных стержней, замороженных в поток жидкости, что соответствует $\lambda = 1$. Отметим, что для аналогичной модели для замороженных дискообразных молекул $\lambda = -1$ [34]. Для такого значения λ сумма реактивных членов и членов, полученных с помощью скобки Пуассона (19), эквивалентна использованию альтернативного выражения для скобки Пуассона $\{J_i, n_k\}$, которое может быть получено из уравнения (75).

Следуя логике, изложенной в разд. 2, уравнение (27) необходимо сравнить с уравнением Максвелла

(1), что приводит к следующему уравнению на вектор смещения $\mathbf{D}$:

$$\partial_t D_i = \partial_t D_{0i} + 4\pi\sigma_{ik}E_k, \quad (32)$$

которое является обобщением уравнения (11). В свою очередь, последний член в уравнении (32) является обобщением обычного вклада в поле смещения, связанного с проводимостью [31], для случая анизотропной среды (нематика). Выше мы проигнорировали диссипативный вклад в магнитное поле $\mathbf{H}$. В случае если поле магнитной индукции $\mathbf{B}$ намного больше, чем электрическое поле $\mathbf{E}$, то необходимо учитывать поправки, связанные с движением нематического жидкого кристалла. Такой случай проанализирован в Приложении В.

Отметим, что в одноосном нематике кинетические тензоры σ_{ik} , κ_{ik} , η_{iknm} являются «одноосными». Например, тензор электропроводности и тензор теплопроводности записываются в виде

$$\sigma_{ik} = \sigma_{\parallel}n_in_k + \sigma_{\perp}(\delta_{ik} - n_in_k), \quad (33)$$

$$\kappa_{ik} = \kappa_{\parallel}n_in_k + \kappa_{\perp}(\delta_{ik} - n_in_k). \quad (34)$$

В свою очередь, для определения тензора вязкости четвертого ранга η_{iknm} необходимы пять коэффициентов $\eta_1 \div \eta_5$ [21, 37–39]:

$$\begin{aligned} \eta_{ijkl}A_{kl} = & 2\eta_2A_{ij} + 2(\eta_3 - \eta_2)(A_{ik}n_kn_j + A_{jk}n_in_k) + \\ & + (\eta_4 - \eta_2)\delta_{ij}A_{kk} + 2(\eta_1 + \eta_2 - 2\eta_3)n_in_jn_kn_lA_{kl} + \\ & + (\eta_5 - \eta_4 + \eta_2)(\delta_{ij}n_kn_lA_{kl} + n_in_jA_{kk}), \end{aligned}$$

где $A_{ij} = \partial_iv_j + \partial_jv_i$. Величины $\eta_1 \div \eta_5$ называются коэффициентами динамической вязкости.

Требование положительности производства энтропии, которое означает выполнение условия $R > 0$ (см. уравнение (31)), приводит к следующим неравенствам на коэффициенты в выражениях (33), (34) для тензоров электропроводности и теплопроводности:

$$\gamma > 0, \sigma_{\parallel} > 0, \sigma_{\perp} > 0, \kappa_{\parallel} > 0, \kappa_{\perp} > 0.$$

Из дальнейшего рассмотрения условия $R > 0$ следует, что коэффициенты $\eta_1 - \eta_5$, входящие в тензор вязкости η_{iknm} (см. уравнение (35)), должны удовлетворять условиям

$$\begin{aligned} \eta_4(2\eta_1 + \eta_2) &> (\eta_5 - \eta_4)^2, \eta_2, \eta_3, \eta_4 > 0, \\ 2(\eta_1 + \eta_5) - \eta_4 + \eta_2 &> 0, \end{aligned}$$

обеспечивающим рост энтропии за счет вязкости среды.

3.3. Минимальная модель для нематиков

С учетом флексоэлектрического эффекта в нематиках поле смещения $\mathbf{D}_0$ в основном приближении может быть записано как

$$\mathbf{D}_0 = \hat{\epsilon}\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}_{fl}. \quad (35)$$

Здесь $\mathbf{E}$ — электрическое поле, матрица $\hat{\epsilon}$ — матрица диэлектрической проницаемости нематика, а $\mathbf{P}_{fl}$ представляет собой флексоэлектрический вклад в вектор поляризации [24, 40], связанный с неоднородностью директора $\mathbf{n}$ и учитывающий взаимодействие электрического поля и нематического директора. При этом матрицу диэлектрической проницаемости и $\mathbf{P}_{fl}$ можно представить в следующем виде:

$$\epsilon_{ik} = \epsilon_{\perp}(\delta_{ik} - n_in_k) + \epsilon_{\parallel}n_in_k, \quad (36)$$

$$\mathbf{P}_{fl} = \zeta_1\mathbf{n}(\nabla\mathbf{n}) + \zeta_2(\mathbf{n}\nabla)\mathbf{n}, \quad (37)$$

где $\epsilon_{\perp}$, $\epsilon_{\parallel}$, ζ_1 , ζ_2 — феноменологические коэффициенты, характеризующие диэлектрическую восприимчивость и флексоэлектрический отклик.

Далее мы игнорируем эффекты, связанные с магнитной поляризацией нематика, предполагая $\mu = 1$ и пренебрегая магнитными диссипативными эффектами. Однако стоит отметить, что существует магнитный эффект, обусловленный конечной проводимостью нематиков. Действительно, известно, что плотность электрического тока движущегося проводника равна

$$j_i = \sigma_{ik} \left(E_k + \epsilon_{ikn} \frac{v_k}{c} B_n \right)$$

(см. [31]). Конечно, на практике скорость нематика много меньше, чем c . При этом вклад в плотность электрического тока, связанный с магнитным полем, все-таки может быть существенным, если $B \gg E$, этот случай проанализирован в Приложении В. Однако такие сильные магнитные поля не являются объектом нашего рассмотрения и ниже мы пренебрегаем магнитным вкладом в плотность тока.

Внутренняя энергия U нематика в том же приближении записывается как

$$\begin{aligned} U = \frac{1}{8\pi}\mathbf{D}_0\hat{\epsilon}^{-1}\mathbf{D}_0 - \mathbf{P}_{fl}\hat{\epsilon}^{-1}\mathbf{D}_0 + \frac{1}{2\rho}J^2 + F_F + \\ + U_0(S, \rho). \end{aligned} \quad (39)$$

В этом случае тождество $\mathbf{E} = 4\pi\partial U/\partial\mathbf{D}_0$ (см. уравнение (12)) воспроизводит соотношение (35). В рамках развитого подхода упругость нематической фазы учитывается путем введения в полную энергию (39) упругой энергии Франка F_F для нематического жидкого кристалла:

$$F_F = \frac{K_1}{2}(\nabla \mathbf{n})^2 + \frac{K_2}{2}[\mathbf{n}(\nabla \times \mathbf{n})]^2 + \frac{K_3}{2}[\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2. \quad (40)$$

где K_1, K_2, K_3 — модули Франка для расширения, кручения, и изгиба.

Для реалистичных течений жидкий кристалл (нематический или смектический A) можно рассматривать как несжимаемый, т. е. плотность среды ρ однородна и $\nabla \mathbf{v} = 0$. Кроме того, в случае большой теплопроводности температура T является однородной. В противоположном случае малой теплопроводности однородна удельная энтропия S/ρ . Оба предельных случая позволяют исключить температуру или энтропию из рассмотрения. Набор уравнений можно сделать более компактным, предполагая, что константы Франка равны и сохраняя только один флексоэлектрический коэффициент (тем более, что в основном приближении это также относится к смектикам A , см. разд. 4).

Упрощенная модель качественно правильно определяет характерные временные и пространственные масштабы нелинейной динамики нематиков. При необходимости эти допущения модели могут быть устранены за счет более громоздкого набора уравнений. Важно, конечно, не переигрывать с такими упрощениями. Например, следует проявлять особую осторожность, предполагая единый (изотропный) коэффициент вязкости. Для различных типов электрогидродинамических неустойчивостей в нематиках именно различие между коэффициентами вязкости определяет порог неустойчивости. Другим ярким примером является лиотропный смектик A . В этом случае [41] простой сдвиг в слоях воды определяется очень низкой вязкостью воды $10^{-2} ps$, тогда как все другие гидродинамические движения определяются вязкостью мембраны, которая в несколько сот раз больше.

4. СМЕКТИКИ

Расширяя область применения наших результатов, рассмотрим нелинейную электродинамику смектиков A . Вместо директора $\mathbf{n}$ смектик A характеризуется смещением u смектических слоев в z -направлении, где ось z выбрана перпендикулярно равновесному положению смектических слоев. Уравнения удобно формулировать в терминах переменной $W = z - u$, что позволяет записать уравнения в инвариантной относительно вращений форме (см., например, [15, 21]). Дифференциал внутренней энергии имеет вид

$$dU = \frac{1}{4\pi} \mathbf{E} d\mathbf{D}_0 + \frac{1}{4\pi} \mathbf{H}_0 d\mathbf{B} + T dS + \mu d\rho + \mathbf{v} d\mathbf{J} + \frac{\partial U}{\partial(\partial_i W)} d(\partial_i W) + M_{ik} d(\partial_i \partial_k W), \quad (41)$$

вместо уравнения (12).

В основном приближении вклады смектической упругой энергии в U могут быть записаны как

$$U_{sm} = \frac{B}{8}[(\nabla W)^2 - 1]^2 + \frac{K}{2}(\nabla^2 W)^2, \quad (42)$$

вместо уравнения (40). Таким образом,

$$U = \frac{1}{8\pi} \mathbf{D}_0 \hat{\epsilon}^{-1} \mathbf{D}_0 - \mathbf{P}_{fl} \hat{\epsilon}^{-1} \mathbf{D}_0 + \frac{1}{2\rho} J^2 + U_{sm} + U_0(S, \rho).$$

Матрица диэлектрической проницаемости $\hat{\epsilon}$ и флексоэлектрический вклад в вектор поляризации $\mathbf{P}_{fl}$ смектика записываются в виде

$$\epsilon_{ik} = \epsilon_{\perp}(\delta_{ik} - l_i l_k) + \epsilon_{\parallel} l_i l_k, \quad (43)$$

$$\mathbf{P}_{fl} = \zeta_1 \mathbf{l}(\nabla \mathbf{l}) + \zeta_2 (\mathbf{l} \nabla) \mathbf{l}, \quad (44)$$

вместо уравнений (36), (37). В выражениях (43), (44) $\mathbf{l}$ — единичный вектор, перпендикулярный смектическим слоям: $\mathbf{l} = \nabla W / |\nabla W|$. Отметим, что насколько нам известно, флексоэлектрическая неустойчивость в смектической A фазе жидких кристаллов экспериментально не наблюдалась. Однако нет никаких сомнений в самом существовании флексоэлектрического эффекта в смектике A (см., например, [42], где был измерен коэффициент ζ_1).

Чтобы сформулировать бездиссипативные динамические уравнения для смектиков, мы снова используем метод скобок Пуассона, как и для нематиков. Скобка Пуассона для переменной W имеет вид

$$\{\mathbf{J}(\mathbf{r}), W(\mathbf{x})\} = -\nabla W \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}), \quad (45)$$

вместо уравнения (19). Выражения для остальных скобок Пуассона (16)–(18) не изменяются. Уравнение для переменной W имеет вид

$$\partial_t W = \{\mathcal{H}, W\} = -\mathbf{v} \nabla W, \quad \partial_t u = v_z - \mathbf{v} \nabla u, \quad (46)$$

где мы использовали выражения (41), (45), а уравнение для поля смещения u получается путем подстановки $W = z - u$.

В свою очередь, уравнение для плотности импульса смектика принимает вид

$$\partial_t J_i = -\partial_k (v_k J_i) - \partial_k (M_k \partial_i W) - \partial_k (M_{kj} \partial_i \partial_j W) -$$

$$-\partial_i p + \frac{1}{4\pi} \partial_k (D_{0k} E_i + B_k H_{0i}) - \frac{1}{4\pi c} \partial_t [\mathbf{D}_0 \times \mathbf{B}]_i, \quad (47)$$

вместо уравнения (22). Здесь

$$M_i = \frac{\partial U}{\partial (\partial_i W)} - \partial_k M_{ik}$$

и

$$M_{ik} = \frac{\partial U}{\partial (\partial_i \partial_k W)}.$$

Давление p определяется прежним соотношением (13).

Следующим шагом является добавление диссипативных членов к написанным выше реактивным уравнениям для смектиков. Заметим, что диссипативные члены в уравнениях для электрического поля смещения и плотности импульса аналогичны диссипативным членам в уравнениях (27), (28), где следует заменить $\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{l}$. Диссипативные вклады в уравнения для W и плотности энергии U имеют вид

$$\partial_t W = -\mathbf{v} \nabla W + \Theta, \quad \Theta = -\xi_1 |\nabla W|^2 h - \frac{\xi_2}{T} \nabla W \nabla T, \quad (50)$$

$$\begin{aligned} \partial_t U = & -\nabla \mathbf{Q}_{sm}^{(r)} + \partial_i (\kappa_{ik} \partial_k T) + \partial_i (v_k \eta_{iknm} \partial_n v_m) + \\ & + \nabla \left(\frac{\partial U}{\partial (\nabla W)} \Theta \right) + \partial_i (M_{ik} \partial_k \Theta) - \partial_k (\partial_i M_{ik} \Theta), \end{aligned} \quad (51)$$

где величина

$$h = -\nabla \frac{\partial U}{\partial (\nabla W)} + \partial_i \partial_k M_{ik} \quad (52)$$

является вариационной производной энергии по W . В свою очередь, реактивная плотность потока энергии для смектиков

$$\begin{aligned} (Q_{sm}^{(r)})_i = & \frac{c}{4\pi} [\mathbf{E} \times \mathbf{H}_0]_i + M_i (v_k \partial_k W) + \\ & + M_{ik} \partial_k (v_l \partial_l W) + (\rho \mu + TS + \mathbf{J} \mathbf{v}) v_i. \end{aligned} \quad (53)$$

В уравнении (50) ξ_1, ξ_2 — это так называемые коэффициенты просачивания [15]. Уравнение для плотности энтропии принимает вид

$$\partial_t S = \{\mathcal{H}, S\} + \partial_i \left(\frac{\kappa_{ik}}{T} \partial_k T + \frac{\xi_2}{T} \partial_i W h \right) + \frac{R}{T}, \quad (54)$$

$$\begin{aligned} R = & \frac{\kappa_{ik}}{T} \partial_i T \partial_k T + \xi_1 (\nabla W)^2 h^2 + 2 \frac{\xi_2}{T} h (\nabla W) \nabla T + \\ & + \eta_{iknm} \partial_i v_k \partial_n v_m + \sigma_{ik} E_i E_k. \end{aligned} \quad (55)$$

Положительное производство энтропии подразумевает выполнение условий $\xi_1 > 0$, $\kappa_{\parallel} \xi_1 > \xi_2^2/T$, в дополнение к условиям, аналогичным тем, которые были сформулированы для нематиков.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение мы хотели бы подчеркнуть, что жидкие кристаллы далеко не исчерпанная тема исследований. Достаточно очевидно, что динамика жидкокристаллических фаз оказывается существенно сложнее и богаче, чем динамика обычной жидкости. Жидкие кристаллы, представляя собой мягкие (легко возбуждаемые и деформируемые) системы, открывают простор для изучения нелинейных эффектов, и нелинейная физика является одним из ведущих направлений их изучения. В этой работе мы показали, как включить электромагнитное поле в описание нелинейных динамических явлений в нематиках и смектиках A во внешнем переменном электрическом поле. Наш основной результат (сформулированный набор динамических уравнений для нематических и смектических A жидких кристаллов) позволяет начать изучение различных нелинейных динамических явлений в этих системах. Полезно перечислить несколько современных популярных тем исследований, связанных с обсуждаемыми вопросами.

- Электрически управляемые динамические трехмерные локализованные возмущения ориентации нематического директора (директроны).
- Классическая динамика доменных стенок (кинков), разделяющих стабильные и нестабильные конфигурации директора. Здесь естественным образом возникает несколько интересных вопросов, требующих полного набора нелинейных динамических уравнений.
- Динамические переходы между изотропной и нематической жидкокристаллическими фазами в неравновесных системах, управляемые внешним переменным электрическим полем (см., например, [43]).
- Эффекты анизотропного вязкого течения, создаваемые в жидких кристаллах вращающимися коллоидными частицами (см. сказанное выше о предположении об одном изотропном коэффициенте вязкости при сдвиге и недавнюю публикацию [44]).
- Роль дефектов (дисклинации в поле директора и гидродинамические вихри при сдвиговом течении нематика, см. [45]).

Во всех перечисленных случаях неустойчивость вызывается либо внешним электрическим полем

(которое влияет на систему через диэлектрическую анизотропию, флексоэлектрическую связь или, в смектике, через так называемый электроклинный эффект [46,47]), либо внешним потоком. В этих случаях выше порогов неустойчивости поведение системы контролируется нелинейными эффектами.

Для количественного исследования некоторых задач с использованием полученных уравнений, необходимо выполнить три дальнейших шага:

- (1) линеаризовать и решить линейные уравнения;
- (2) включить нелинейные слагаемые, относящиеся к интересующему режиму неустойчивости в конкретной рассматриваемой задаче;
- (3) решить соответствующий нелинейный набор уравнений.

К сожалению, практически невозможно объединить эти три этапа в одной работе. Кроме того, это требует значительных численных расчетов, поскольку для описания более или менее реалистичной ситуации необходимо решить набор связанных уравнений Флоке в многопараметрическом фазовом пространстве. Мы откладываем эти шаги, работа над которыми ведется сейчас, для дальнейших публикаций.

Финансирование. Все соавторы, а именно Е.И.К., А.Р.М. и сотрудники В.В.Л. и Е.С.П. Лаборатории «Современная гидродинамика», созданной в рамках гранта Министерства науки и высшего образования РФ 075-15-2019-1893 в ИТФ им. Л.Д. Ландау РАН, внесли равнозначный вклад в представленную работу. Работа Е.И.К. была поддержана Государственным заданием № 0029-2021-0003 ИТФ им. Л.Д. Ландау РАН. Работа А.Р.М. была поддержана государственным заданием FMME-2022-0008 (N. 122022800364-6). Работа сотрудников Лаборатории «Современная гидродинамика», В.В.Л. и Е.С.П. по выводу нелинейных динамических уравнений для жидкокристаллических мезофаз поддержана грантом РНФ № 23-72-30006, а их работа по вычислению скобок Пуассона была поддержана Государственным заданием № 0029-2021-0003.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. ВЫЧИСЛЕНИЕ СКОБОК ПУАССОНА

Здесь мы приводим вывод некоторых выражений для скобок Пуассона, необходимых для построения нелинейных уравнений, представленных в статье. Заметим, что данные выражения являются универсальными [20, 21], т. е. не зависят от конкретной формы гамильтониана (энергии системы). Нам нуж-

ны скобки Пуассона, включающие электромагнитные степени свободы. Полученные в этом Приложении выражения полезны также, чтобы сформулировать нелинейные реактивные уравнения, описывающие динамику нематического директора.

А1. Векторные поля

Рассмотрим гамильтонову динамику для системы, описываемой канонически сопряженными векторными полями $\mathbf{p}, \mathbf{q}$. Гамильтониан системы записывается в виде

$$\mathcal{H} = \int dV H(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \partial_i \mathbf{q}). \quad (56)$$

Канонические уравнения для полей $\mathbf{p}, \mathbf{q}$ записываются в виде

$$\partial_t \mathbf{p} = -\frac{\delta \mathcal{H}}{\delta \mathbf{q}} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}} + \partial_i \frac{\partial H}{\partial (\partial_i \mathbf{q})}, \quad (57)$$

$$\partial_t \mathbf{q} = \frac{\delta \mathcal{H}}{\delta \mathbf{p}} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}. \quad (58)$$

Эти уравнения могут быть записаны как

$$\partial_t \mathbf{p} = \{\mathcal{H}, \mathbf{p}\}, \quad \partial_t \mathbf{q} = \{\mathcal{H}, \mathbf{q}\}, \quad (59)$$

где $\{\dots, \dots\}$ обозначают скобки Пуассона. Ненулевые скобки Пуассона для канонически сопряженных полей $\mathbf{p}, \mathbf{q}$ равны

$$\{p_i(\mathbf{r}), q_k(\mathbf{x})\} = \delta_{ik} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}). \quad (60)$$

Подставляя в уравнение (59) выражение (60), мы воспроизводим уравнения (57), (58).

Уравнения (57), (58) приводят к следующему уравнению для канонической плотности импульса:

$$\partial_t (-\mathbf{p} \partial_i \mathbf{q}) + \partial_k \Pi_{ik} = 0, \quad (61)$$

$$\Pi_{ik} = \left(\mathbf{p} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} - H \right) \delta_{ik} + \frac{\partial H}{\partial (\partial_k \mathbf{q})} \partial_i \mathbf{q}. \quad (62)$$

В общем случае тензор напряжений (62) не является симметричным. Следовательно, закон сохранения момента импульса, основанный на канонической плотности импульса, не выполняется автоматически. Чтобы преодолеть эту трудность, мы используем вращательную инвариантность H :

$$\epsilon_{ikn} \left[p_k \frac{\partial H}{\partial p_n} + q_k \frac{\partial H}{\partial q_n} + \partial_j q_k \frac{\partial H}{\partial (\partial_j q_n)} + \partial_k q_j \frac{\partial H}{\partial (\partial_n q_j)} \right] = 0. \quad (63)$$

Отсюда мы получаем

$$\epsilon_{ikn}\Pi_{kn} = -\epsilon_{ikn}\partial_t(p_k q_n) - \epsilon_{ikn}\partial_j \left[q_k \frac{\partial H}{\partial(\partial_j q_n)} \right]. \quad (64)$$

Используя (64) и стандартное соотношение

$$\epsilon_{ikn}\epsilon_{njl} = \delta_{ij}\delta_{kl} - \delta_{il}\delta_{kj},$$

уравнение (61) можно переписать как

$$\begin{aligned} \partial_t(-\mathbf{p}\partial_i \mathbf{q}) + \frac{1}{2}\partial_k(\Pi_{ik} + \Pi_{ki}) + \\ + \frac{1}{2}\partial_k(\Pi_{ik} - \Pi_{ki}) = 0, \end{aligned} \quad (65)$$

где

$$\begin{aligned} \partial_k(\Pi_{ik} - \Pi_{ki}) &= \partial_k(\epsilon_{ikn}\epsilon_{njl}\Pi_{jl}) = \\ &= -\partial_t\partial_k(p_i q_k - p_k q_i) - \epsilon_{ikn}\epsilon_{njl}\partial_k\partial_m \left[q_j \frac{\partial H}{\partial(\partial_m q_l)} \right]. \end{aligned} \quad (66)$$

Последний член в уравнении (66) всегда можно переписать как производную симметричного тензора, используя тождество

$$\begin{aligned} \partial_k\partial_j M_{kji} &= \partial_k\partial_j \left[M_{kji} - \frac{1}{2}\epsilon_{kji}(\epsilon_{pqs}M_{pqs}) - \right. \\ &\left. - \epsilon_{kjs}\epsilon_{qls}M_{qil} \right]. \end{aligned} \quad (67)$$

Можно легко проверить, что комбинация в квадратных скобках в уравнении (67) инвариантна относительно перестановки $i \leftrightarrow k$. Следовательно, уравнение (65) может быть переписано как

$$\partial_t[-\mathbf{p}\partial_i \mathbf{q} + \partial_k(p_k q_i)] - \partial_k T_{ik} = 0, \quad (68)$$

где тензор напряжений T_{ik} симметричен.

Таким образом, мы приходим к выводу, что для векторных полей правильным выражением для плотности импульса является

$$J_i = -\mathbf{p}\partial_i \mathbf{q} + \partial_k(p_k q_i). \quad (69)$$

Помимо канонического вклада, выражение (69) содержит дополнительный член, характеризующий векторные поля. Используя соотношение (60), можно вывести из уравнения (69) выражение

$$\{J_k(\mathbf{r}), J_i(\mathbf{x})\} = J_i(\mathbf{r})\partial_k\delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}) + \partial_i\delta(\mathbf{r} - \mathbf{x})J_k(\mathbf{x}),$$

совпадающее с уравнением (18), тем самым подтверждая его универсальность.

С использованием соотношения (60), из выражения (69) выводятся следующие выражения для скобок Пуассона:

$$\begin{aligned} \{J_i(\mathbf{r}), p_k(\mathbf{x})\} &= p_k(\mathbf{r})\partial_i\delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}) - \\ &- \delta_{ik}\partial_n\delta(\mathbf{r} - \mathbf{x})p_n(\mathbf{x}), \end{aligned} \quad (71)$$

$$\begin{aligned} \{J_i(\mathbf{r}), q_k(\mathbf{x})\} &= -\partial_i q_k\delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}) + \\ &+ \partial_k\delta(\mathbf{r} - \mathbf{x})q_i(\mathbf{x}), \end{aligned} \quad (72)$$

$$\begin{aligned} \{J_i(\mathbf{r}), b_k(\mathbf{x})\} &= b_k(\mathbf{r})\partial_i\delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}) - \\ &- \delta_{ik}\partial_j\delta(\mathbf{r} - \mathbf{x})b_j(\mathbf{x}), \end{aligned} \quad (73)$$

где $\mathbf{b} = \nabla \times \mathbf{q}$. Из уравнений (71), (72) для единичных векторов получается

$$\begin{aligned} \left\{ J_i(\mathbf{r}), \frac{p_k}{p}(\mathbf{x}) \right\} &= -\left(\partial_i \frac{p_k}{p} \right) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}) - \\ &- \partial_n\delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}) \left[\frac{p_n}{p} \left(\delta_{ik} - \frac{p_i p_k}{p} \right) \right], \end{aligned} \quad (74)$$

$$\begin{aligned} \left\{ J_i(\mathbf{r}), \frac{q_k}{q}(\mathbf{x}) \right\} &= -\left(\partial_i \frac{q_k}{q} \right) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}) + \\ &+ \partial_j\delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}) \left[\left(\delta_{jk} - \frac{q_j q_k}{q} \right) \frac{q_i}{q} \right], \end{aligned} \quad (75)$$

где выражения в квадратных скобках являются функциями $\mathbf{x}$. Отметим, что выражения (74) и (75), полученные для векторных полей, совпадают с выражениями, найденными Воловиком для идеальных стержней и дисков, замороженных в течение жидкого кристалла [34].

A2. Электромагнитное поле

Мы начнем с бездиссипативных динамических уравнений для электромагнитного поля в лагранжевой формулировке. Удобно использовать калибровку Вейля, в которой как электрическое поле $\mathbf{E}$, так и поле магнитной индукции $\mathbf{B}$, выражаются только через векторный потенциал $\mathbf{A}$:

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\partial_t \mathbf{A}, \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}. \quad (76)$$

Плотность лагранжиана L зависит от $\mathbf{E}, \mathbf{B}$, т. е. от производных векторного потенциала $\mathbf{A}$, в соответствии с уравнением (76). Плотность лагранжиана L связана с плотностью внутренней энергии U с помощью преобразования Лежандра:

$$U = \frac{1}{4\pi} \mathbf{D}_0 \mathbf{E} - L, \quad \mathbf{D}_0 = 4\pi \frac{\partial L}{\partial \mathbf{E}}. \quad (77)$$

Таким образом, гамильтониан (энергия системы) записывается как

$$\mathcal{H} = \int dV U(\mathbf{D}_0, \mathbf{B}, \dots), \quad (78)$$

$$dU = \frac{1}{4\pi} \mathbf{E} d\mathbf{D}_0 + \frac{1}{4\pi} \mathbf{H}_0 d\mathbf{B} + \dots, \quad (79)$$

где точки обозначают другие переменные.

Как можно получить из уравнений (77), (79),

$$dL = \frac{1}{4\pi} \mathbf{D}_0 d\mathbf{E} - \frac{1}{4\pi} \mathbf{H}_0 d\mathbf{B} + \dots \quad (80)$$

Следовательно, переменная, канонически сопряженная $\mathbf{A}$, равна

$$\frac{\partial L}{\partial(\partial_t \mathbf{A})} = -\frac{\mathbf{D}_0}{4\pi c}. \quad (81)$$

Таким образом, мы приходим к следующему выражению для скобки Пуассона:

$$\{A_i(\mathbf{r}), D_{0k}(\mathbf{x})\} = 4\pi c \delta_{ik} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}). \quad (82)$$

Вычисляя ротор отношения (82), мы находим

$$\{B_j(\mathbf{r}), D_{0k}(\mathbf{x})\} = 4\pi c \epsilon_{jmk} \partial_m \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}), \quad (83)$$

т.е. уравнение (8). Важно отметить, что полученное нами выражение (82) для скобки Пуассона $\{A_i(\mathbf{r}), D_{0k}(\mathbf{x})\}$ совпадает с выражением, приведенным Воловиком в работе [16], более того, оба выражения (82) и (83) совпадают с выражениями для соответствующих скобок Пуассона, приведенными Воловиком в работе [17].

Теперь мы можем вывести канонические уравнения для электромагнитного поля. Используя термодинамическое тождество (77) и выражение (83), мы получаем уравнения Максвелла

$$\partial_t \mathbf{D}_0 = \{\mathcal{H}, \mathbf{D}_0\} = c \nabla \times \mathbf{H}_0, \quad (84)$$

$$\partial_t \mathbf{B} = \{\mathcal{H}, \mathbf{B}\} = -c \nabla \times \mathbf{E}. \quad (85)$$

Заметим, что уравнение (85) является прямым следствием соотношений (76). Можно найти вклад в плотность импульса, связанный с электромагнитным полем. Подставляя в выражение (69) $\mathbf{p} = -(4\pi c)^{-1} \mathbf{D}_0$, $\mathbf{q} = \mathbf{A}$, получаем

$$\mathbf{J}^{em} = \frac{1}{4\pi c} \mathbf{D}_0 \times \mathbf{B}, \quad (86)$$

где мы положили, что $\nabla \mathbf{D}_0 = 0$. Данное условие означает, что плотность свободных зарядов равна нулю.

ПРИЛОЖЕНИЕ В. ПРОВОДИМОСТЬ ПРИ КОНЕЧНОЙ СКОРОСТИ

Нам неизвестны публикации с выводом проводимости для движущихся жидких кристаллов (несмотря на то, что хорошо известно, как выполнять такие расчеты). Таким образом, мы представили результаты таких расчетов в этом Приложении.

Одним из побочных результатов нашего расчета является то, что в достаточно сильном магнитном поле электропроводность движущегося жидкого кристалла зависит от магнитного поля даже в пределе $v \ll c$.

Перейдем к термодинамическому потенциалу:

$$\tilde{U} = U - \frac{1}{4\pi} \mathbf{B} \mathbf{H}_0, \quad (87)$$

$$d\tilde{U} = \frac{1}{4\pi} \mathbf{E} d\mathbf{D}_0 - \frac{1}{4\pi} \mathbf{B} d\mathbf{H}_0 + \dots \quad (88)$$

Таким образом, производная по времени от плотности энергии равна

$$\partial_t \tilde{U} = \frac{1}{4\pi} \mathbf{E} \partial_t \mathbf{D}_0 - \frac{1}{4\pi} \mathbf{B} \partial_t \mathbf{H}_0 + \dots, \quad (89)$$

где мы приводим электромагнитные слагаемые. Нас интересует диссипативный вклад в $\partial_t \tilde{U}$.

Если скорость $\mathbf{v}$ системы отлична от нуля, то соотношение между плотностью тока свободных зарядов и электрическим полем $\mathbf{E}$ имеет вид

$$j_i = \sigma_{ik} \left(E_k + \epsilon_{knm} \frac{v_n}{c} B_m \right). \quad (90)$$

Это является следствием того факта, что векторы $\mathbf{E}, \mathbf{B}$ и векторы $\mathbf{D}, \mathbf{H}$ могут быть представлены как компоненты четырехмерных антисимметричных тензоров второго порядка при условии, что плотность заряда равна нулю [31]. Аргументы, стоящие за уравнением (90), основаны на инвариантности Лоренца и восходят к Минковскому (1907 г.). Величина (90) представляет собой кинетический (диссипативный) вклад в $-\partial_t \mathbf{D}_0 / (4\pi)$. Интересно отметить, что второе слагаемое в уравнении (90) может быть существенно даже при $v/c \ll 1$, если $B \gg E$. Аналогичные аргументы приводят к выводу, что диссипативный вклад в производную намагниченности $\partial_t H_{0i} / (4\pi)$ равен

$$\epsilon_{ilj} \frac{v_l}{c} \sigma_{jk} \left(E_k + \epsilon_{knm} \frac{v_n}{c} B_m \right). \quad (91)$$

Из уравнений (88), (90), (91) находим, что

$$R = \frac{1}{4\pi} \sigma_{ij} \left(E_i + \epsilon_{ink} \frac{v_n}{c} B_k \right) \left(E_j + \epsilon_{jml} \frac{v_m}{c} B_l \right) + \dots, \quad (92)$$

где R/T — скорость производства энтропии. Таким образом, единственное отличие по сравнению со схемой, представленной в основном тексте, заключается в замене $\mathbf{E} \rightarrow \mathbf{E}'$, где

$$\mathbf{E}' = \mathbf{E} + \frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{B} \quad (93)$$

(ср. с [31], уравнение (63.1)). Подчеркнем, что соотношения, выведенные в разделе, верны при произвольной скорости $\mathbf{v}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bing-Xiang Li, V. Borshch, Rui-Lin Xiao, S. Paladugu, T. Turiv, S. V. Shiyankovskii, and O. D. Lavrentovich, *Electrically Driven Dynamic Three-Dimensional Solitons in Nematic Liquid Crystals*, Nat. Com. **9**, 2912 (2018).
2. Bing-Xiang Li, Rui-Lin Xiao, S. Paladugu, S. V. Shiyankovskii, and O. D. Lavrentovich, *Three-Dimensional Solitary Waves with Electrically Tunable Direction of Propagation in Nematics*, Nat. Com. **10**, 3749 (2019).
3. Bing-Xiang Li, Rui-Lin Xiao, S. V. Shiyankovskii, and O. D. Lavrentovich, *Soliton-Induced Liquid Crystal Enabled Electrophoresis*, Phys. Rev. Res. **2**, 013178 (2020).
4. Y. Shen and I. Dierking, *Dynamics of Dissipative Solitons in Nematics*, Soft Matter **16**, 5325 (2020).
5. Y. Shen and I. Dierking, *Dynamics of Electrically Driven Solitons in Nematic and Cholesteric Liquid Crystals*, Commun. Phys. **3**, 1 (2020).
6. Y. Shen and I. Dierking, *Electrically Driven Formation and Dynamics of Swallow-Tail Solitons in Smectic A Liquid Crystals*, Mater. Adv. **2**, 4752 (2021).
7. Y. Shen and I. Dierking, *Electrically Driven Formation and Dynamics of Skyrmionic Solitons in Chiral Nematics*, Phys. Rev. Appl. **15**, 054023 (2021).
8. Y. Shen and I. Dierking, *Annealing and Melting of Active Two-Dimensional Soliton Lattices in Chiral Nematic Films*, Soft Matter **18** 7045 (2022).
9. S. Aya and F. Araoka, *Kinetics of Motile Solitons in Fluid Nematics*, Nat. Com., **11**, 3248 (2020).
10. T. Dauxois and M. Peyrard, *Physics of Solitons*, Cambridge University Press, Cambridge, England (2006).
11. S. P. Novikov, S. V. Manakov, L. P. Pitaevskii, and V. E. Zakharov, *Theory of Solitons: The Inverse Scattering Method*, Springer, New York (1984).
12. *Dissipative Solitons*, in Lecture Notes in Physics, ed. by N. Akhmediev and A. Ankiewicz, **661**, 1 Springer, Berlin (2005).
13. S. K. Turitsyn, N. N. Rozanov, I. A. Yarutkina, A. E. Bednyakova, S. V. Fedorov, O. V. Shtyrina, and M. P. Fedoruk, *Dissipative Solitons in Fiber Lasers*, Phys. Usp. **59**, 642 (2016) [UFN **186**, 713 (2016)].
14. Y. L. Qiang, T.J. Alexander, and C.M. de Sterke, Phys. Rev. A **105**, 023501 (2022).
15. P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford (1993).
16. G. E. Volovik and V. S. Dotsenko, *The Hydrodynamics of Defects in Condensed Matter on Example of Rotating HeII and Disclinations in Planar Magnets*, ZhETF **78**, 132 (1980) [JETP **51** 65 (1980)].
17. G. E. Volovik, *Dimensionless Physics: Continuation*, ZhETF **162**, 680 (2022) [JETP **135**, 663 (2022)].
18. P. J. Barratt and J. T. Jenkins, J. Phys. A **6**, 756 (1973).
19. B. C. Snow and I. W. Stewart, J. Phys.: Condens. Matter **33**, 185101 (2021).
20. I. E. Dzyaloshinskii and G. E. Volovik, *Poisson Brackets in Condensed Matter Physics*, Ann. of Phys. **125**, 67 (1980).
21. E. I. Kats and V. V. Lebedev, *Fluctuational Effects in the Dynamics of Liquid Crystals*, Springer-Verlag, New York (1993).
22. H. Stark and T. C. Lubensky, *Poisson Bracket Approach to the Dynamics of Nematic Liquid Crystals: The Role of Spin Angular Momentum*, Phys. Rev. E **72**, 051714 (2005).
23. H. Brand and H. Pleiner, Phys. Rev. A **37**, 2736 (1988).
24. S. A. Pikin, *Structural Transformations in Liquid Crystals*, Gordon and Breach Science Publishers, New York (1991).
25. H. Pleiner and H. R. Brand, *Hydrodynamics and Electrohydrodynamics of Nematic Liquid Crystals*, in: *Pattern Formation in Liquid Crystals*, ed. by A. Buka and L. Kramer, Springer, New York (1996).
26. H. Pleiner, M. Liu, and H. R. Brand, Rheological Acta **43**, 502 (2009).
27. O. D. Lavrentovich, I. Lazo, and O. P. Pishnyak, Nature **467**, 947 (2010).

28. O. M. Tovkach, C. Calderer, D. Golovaty, O. Lavrentovich, and N. J. Walkington, *Electro-Osmosis in Nematic Liquid Crystals*, Phys. Rev. E **94**, 012702 (2016).
29. T. Potisk, D. Svrnsek, H. R. Brand, H. Pleiner, D. Lisjak, N. Osterman, and A. Mertelj, Phys. Rev. Lett. **119**, 097802 (2017).
30. T. Potisk, A. Mertelj, N. Sebastian, N. Osterman, D. Lisjak, H. R. Brand, H. Pleiner, and D. Svrnsek, Phys. Rev. E **97**, 012701 (2018).
31. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon Press, London (1984).
32. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Mechanics*, Pergamon Press, London (1978).
33. A. N. Beris and B. J. Edwards, *Thermodynamics of Flowing Systems: with Internal Microstructure*, Oxford Engineering Science Series, Oxford (1994).
34. G. E. Volovik, JETP Letters **31**, 273 (1980).
35. A. Earls and M. C. Calderer, Liquid Crystals **49**, 742 (2022).
36. A. Krekhov, W. Pesch, N. Eber, T. Toth-Katona, and A. Buka, Phys. Rev. E **77**, 021705 (2008).
37. P. C. Martin, P. S. Pershan, and J. Swift, Phys. Rev. Lett. **25**, 844 (1970).
38. P. C. Martin, O. Parodi, and P. S. Pershan, *Unified Hydrodynamic Theory for Crystals, Liquid Crystals, and Normal Fluids*, Phys. Rev. A, **6**, 2401 (1972).
39. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Theory of Elasticity*, Elsevier, Amsterdam (1986).
40. R. B. Meyer, Phys. Rev. Lett. **22**, 918 (1969).
41. F. Brochard and P. G. de Gennes, Pramana, Suppl. **1**, 1 (1975).
42. J. Prost and P. S. Pershan, J. of App. Phys. **47**, 2298 (1976).
43. Jong-Hoon Huh, Phys. Rev. E **106**, 014702 (2022).
44. Jun-Yong Lee, Jae Hoon Lee, B. Lev, and Jong-Hyun Kim, Phys. Rev. E **106**, 014706 (2022).
45. M. G. Clerc, M. Ferre, R. Gajardo-Pizarro, and V. Zambra, Phys. Rev. E, **106**, L012201 (2022).
46. I.-Ch. Khoo, *Liquid Crystals*, Wiley-Interscience, New Jersey (2007).
47. L. M. Blinov, *Structure and Properties of Liquid Crystals*, Springer, London (2011).

СЦЕНАРИИ ПЛАВЛЕНИЯ ДВУМЕРНЫХ СИСТЕМ — ВОЗМОЖНОСТИ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

В. Н. Рыжов, Е. А. Гайдук, Е. Е. Тареева, Ю. Д. Фомин, Е. Н. Циок*

*Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина Российской академии наук
108840, Троицк, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 2 февраля 2023 г.,
после переработки 21 марта 2023 г.
Принята к публикации 21 марта 2023 г.

Обсуждаются современные теории плавления двумерных систем, базирующиеся в основном на представлениях теории Березинского–Костерлица–Таулеса (БКТ) фазовых переходов в двумерных системах с непрерывной симметрией. В настоящее время существуют три основных сценария плавления двумерных кристаллов. Прежде всего, это теория Березинского–Костерлица–Таулеса–Хальперина–Нельсона–Янга (БКТХНЯ), в рамках которой двумерные кристаллы плавятся посредством двух непрерывных переходов типа БКТ с промежуточной гексатической фазой. При этом фазовый переход первого рода также может реализоваться. Третий сценарий был недавно предложен Бернардом и Краусом (БК), в рамках которого плавление также может происходить посредством двух переходов, при этом переход кристалл–гексатическая фаза происходит как переход типа БКТ, а переход гексатическая фаза–изотропная жидкость — переход первого рода. В обзоре приведен критический анализ применяемых подходов для определения параметров и вида перехода методами компьютерного моделирования.

EDN: GGQXZA

DOI: 10.31857/S0044451023070131

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	143	3.3. Сценарий Бернарда и Крауса (БК)	153
2. Теория Березинского–Костерлица– Таулеса (БКТ)	144	4. Определение параметров двумерно- го плавления методами компьютерного моделирования	154
3. Сценарии двумерного плавления	148	5. Двумерная система с n - m -потенциалом	161
3.1. Теория плавления Березинского–Костер- лица–Таулеса–Хальперина–Нельсона– Янга (БКТХНЯ)	148	6. Заключение	165
3.2. Плавление двумерных решеток посред- ством перехода первого рода	150	Литература	166

1. ВВЕДЕНИЕ

После появления основополагающих работ Березинского [1, 2], Костерлица и Таулеса (БКТ) [3–6] (Нобелевская премия 2016 года) физика двумерных систем получила мощный стимул к развитию. Теория Березинского–Костерлица–Таулеса (БКТ) нашла и продолжает находить применение при рассмотрении самых разных двумерных систем: сверх-

текучих и сверхпроводящих пленок, тонких магнитных и жидкокристаллических пленок, систем джозефсоновских контактов, двумерных систем ультрахолодных атомов в оптомагнитных ловушках (см., например, [7–11]).

Отдельным и очень важным ответвлением теории БКТ является теория двумерного плавления, развитая в конце 70-х в знаменитых работах Хальперина, Нельсона и Янга [12–14], в которых было показано, что в отличие от случая трех измерений,

* E-mail: ryzhov@hppi.troitsk.ru

где плавление всегда происходит посредством одного перехода первого рода, в двух измерениях система может плавиться посредством двух непрерывных переходов типа БКТ. Причиной этого являются сильно развитые флуктуации в двумерной системе. Впоследствии было обнаружено, что существуют еще два сценария двумерного плавления, которые будут подробно обсуждены в разд. 3.

Понимание процессов упорядочения в двумерных системах имеет важное значение для широкого круга различных физических направлений: фотоники и электроники, физики мягкой материи, разработки новых материалов и биотехнологии, поскольку знание фазового поведения открывает путь к созданию систем с заданными свойствами. Несмотря на многочисленные исследования в данном направлении, остаются фундаментальные вопросы, связанные в первую очередь с зависимостью фазового поведения от конкретного вида взаимодействия между частицами [8, 15–17].

Изучение так называемой мягкой материи (soft matter), включающей растворы протеинов, полимеры, коллоиды, пылевую плазму и т. д., в определенной степени возобновило интерес к статистической механике систем, описываемых достаточно простыми изотропными эффективными потенциалами [15], которые хорошо подходят для использования их в рамках методов компьютерного моделирования. В последние годы появилось большое количество экспериментальных и теоретических (в первую очередь, связанных с использованием методов компьютерного моделирования) работ, посвященных этим вопросам [18–50].

Предсказание свойств этих систем возможно в основном только с использованием эффективных потенциалов, которые определяют структуру мягкой материи, ее коллективную динамику и термодинамику. Фазовые диаграммы, полученные с помощью эффективных потенциалов, могут качественно отличаться от случая стандартных молекулярных систем типа инертных газов. Простейшим эффективным потенциалом, сыгравшим большую роль в понимании механизмов кристаллизации и плавления двумерных систем является потенциал твердых дисков [51–76], однако даже для него результаты носили крайне противоречивый характер, и только в последнее время появились работы, внесшие ясность в этот вопрос [75, 76].

Для качественного описания коллоидов, полимерных глобул, звездообразных полимеров, используются различные феноменологические потенциалы, включая потенциалы с отрицательной кривиз-

ной в области отталкивания (или потенциалы с мягким ядром — soft-core potentials) [15, 33–35, 37–40, 78–83], ограниченные потенциалы типа гауссовского потенциала [84–86] или потенциала Герца [15, 16, 87–96]. Для этих систем фазовые диаграммы по сравнению с фазовыми диаграммами для стандартных потенциалов типа потенциала Леннарда-Джонса или твердых и мягких дисков (потенциал вида $1/r^n$) кардинальным образом изменяются и усложняются — появляется большое число новых кристаллических фаз, максимумы и минимумы на кривой плавления, стекольные состояния, а также аномальное поведение в жидкой фазе, которое соответствует хорошо известным водоподобным аномалиям. В этом случае в системах наблюдаются не только разнообразные кристаллические фазы и аномалии в жидкой фазе, но и удивительная возможность наблюдать различные сценарии плавления в различных областях фазовой диаграммы.

Двумерное плавление наблюдается в целом ряде самых разнообразных физических систем, кардинально отличающихся друг от друга по физическим свойствам и видам взаимодействий — вихревые решетки в тонких сверхпроводящих пленках [97–103], решетки скирмионов в магнетиках [104–106], вода в конфайнменте [107, 108], вихри в бозе-эйнштейновских конденсатах ультрахолодных атомов [109].

Вместе с тем зависимость сценариев двумерного плавления от вида потенциала до конца не изучена даже для такой, казалось бы, хорошо изученной системы, как система с потенциалом типа Леннарда-Джонса, для которой остается большое количество вопросов и противоречий, связанных со сценариями плавления и типами фазовых переходов [110–122].

В предлагаемом обзоре мы обсуждаем наиболее популярные в настоящее время модели плавления двумерных систем, описываем существующие подходы для определения параметров плавления и сценариев плавления и иллюстрируем эти подходы на примере потенциала мягких дисков и n - m -потенциала, являющегося обобщением потенциала Леннарда-Джонса.

2. ТЕОРИЯ БЕРЕЗИНСКОГО – КОСТЕРЛИЦА – ТАУЛЕССА (БКТ)

В работах Березинского, Костерлица и Таулесса [1, 4]) (см. также [8, 10]) было показано, что квазидальний порядок в двумерных вырожденных системах, к которым относятся и двумерные кристаллы, разрушается в результате диссоциации связанных топологических дефектов. Рассмотрим это бо-

лее подробно на примере X – Y -модели [8]. Гамильтониан модели имеет вид

$$H = -\frac{J}{2} \sum_{\langle i \neq j \rangle} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j = -\frac{J}{2} \sum_{\langle i \neq j \rangle} \cos(\omega_i - \omega_j) \approx \approx \frac{J}{2} \int d^2 r (\nabla \omega)^2, \quad (1)$$

где ω_i — угол, определяющий направление вектора $\mathbf{S}_i$ по отношению к произвольной оси, i и j — ближайшие соседи, J — обменный интеграл.

При низких температурах поведение системы определяется гауссовскими флуктуациями. Пользуясь теоремой о средних гауссовски распределенных величин, находим

$$\langle \mathbf{S}(\mathbf{r}) \mathbf{S}(\mathbf{r}_0) \rangle \propto \left\langle e^{i(\omega(\mathbf{r}) - \omega(\mathbf{r}_0))} \right\rangle \propto \left(\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|}{a_0} \right)^{-k_B T / 2\pi J}, \quad (2)$$

где a_0 — постоянная решетки. Таким образом, в системе существует квазидальний порядок, характеризующийся степенным убыванием корреляций

$$\langle \mathbf{S}(\mathbf{r}) \mathbf{S}(\mathbf{r}_0) \rangle \propto r^{-\eta},$$

в то время как при высоких температурах существует экспоненциальное убывание корреляций

$$\langle \mathbf{S}(\mathbf{r}) \mathbf{S}(\mathbf{r}_0) \rangle \propto \exp(-r/\xi)$$

(см., например, [124]). Механизм разрушения квазидальнего порядка был предложен в упоминавшихся работах Березинского, Костерлица и Таулеса. Ими было показано, что разрушение квазидальнего порядка происходит посредством образования в системе свободных топологических дефектов — вихрей, которые описываются уравнением

$$\frac{\delta H}{\delta \omega} = J \nabla^2 \omega = 0, \quad (3)$$

решение которого имеет вид

$$\omega = q \arctg \frac{y}{x}, \quad \mathbf{v}_q = \nabla \omega = \frac{q}{r} \mathbf{e}_\varphi. \quad (4)$$

Здесь x и y — координаты на плоскости, q — топологический заряд вихря, при этом

$$\oint (\nabla \omega) dl = 2\pi q,$$

где интеграл берется по контуру вокруг вихря, $\mathbf{e}_\varphi$ — единичный вектор в полярной системе координат с началом в центре вихря, $q = \pm 1, \pm 2, \dots$. Вихрь представляет собой топологический дефект, который не может быть преобразован в основное состояние, в котором все спины направлены в одну сторону, посредством непрерывных вращений.

Температура перехода может быть определена из простых энергетических соображений: энергия отдельного вихря получается из (1) и (4) и имеет вид

$$E_\nu = \frac{J}{2} \int_0^L \frac{2\pi}{r} dr = J\pi \ln \frac{L}{a}, \quad (5)$$

где L — размер системы. Изменение свободной энергии при появлении вихря равно

$$F = E_\nu - TS,$$

где

$$S = 2k_B \ln(L/a)$$

— энтропия вихря, которая пропорциональна логарифму площади системы. Величина

$$F = (J\pi - 2k_B T) \ln(L/a)$$

при

$$T \geq T_{BKT} = \pi J / 2k_B$$

становится отрицательной, так что появление вихря становится энергетически выгодным.

Из уравнения (2) следует, что при $T = T_{BKT}$ корреляционная функция имеет вид

$$\langle \mathbf{S}(\mathbf{r}) \mathbf{S}(\mathbf{0}) \rangle \propto r^{-1/4}.$$

Таким образом, в точке перехода значение показателя степени для корреляционной функции $\eta = 1/4$.

Эта простая физическая картина, однако, не является полностью физически адекватной, так как связанные пары противоположно «заряженных» вихрей не разрушают квазидальний порядок и имеют конечную энергию. Такие пары могут существовать при низких температурах. Приведенный гамильтониан для подсистемы вихрей эквивалентен гамильтониану двухкомпонентного двумерного кулоновского газа [4, 7]:

$$H_c = -\pi J \sum_{i < j} q(\mathbf{r}_i) q(\mathbf{r}_j) \ln \frac{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}{a} + E_c \sum_i q^2(\mathbf{r}_i). \quad (6)$$

Гармоническое приближение, использованное при выводе (6), неадекватно при малых r , поэтому введена энергия ядра E_c , чтобы учесть вклад от области малых r порядка диаметра ядра a ; E_c играет роль химического потенциала кулоновского газа.

Механизм перехода БКТ [1, 4] представляет собой диссоциацию разреженного газа вихревых пар, при этом необходимо учесть экранирование кулоновского потенциала за счет термически возбужденных пар. Диссоциация происходит при температуре, при которой диэлектрическая постоянная системы расходится.

Теория БКТ включает в себя ренормгрупповое рассмотрение эффектов экранировки. Теория предсказывает непрерывный переход из низкотемпературной фазы, характеризуемой квазидальним порядком, в высокотемпературную неупорядоченную фазу. При этом величина $K = J/k_B T$ перенормируется в точке перехода T_{BKT} к универсальному предельному значению, которое затем скачком обращается в нуль. Уравнения, описывающие перенормировку параметров системы в окрестности перехода, были получены в работе [4], однако из-за не вполне корректного приближения их не удалось правильно решить. Неточность была исправлена в работе Янга [125], в результате чего была получена система ренормгрупповых уравнений, имеющая в настоящее время хорошо известный вид [7, 10, 124–126]:

$$\frac{dy(l)}{dl} = (2 - \pi K(l, T))y(l), \quad (7)$$

$$\frac{dK^{-1}(l, T)}{dl} = 4\pi^3 y^2(l), \quad (8)$$

где $l = \ln(r/a)$, y — фугитивность. Решение уравнений (7), (8) обсуждалось неоднократно (см., например, [7, 10, 124]), поэтому мы не будем останавливаться на этом детально. Заметим только, что эти уравнения справедливы при $y \ll 1$. Учитывая, что $y \propto e^{-E_c/k_B T}$, можно заключить, что они соответствуют случаю большой энергии ядра топологического дефекта. Это очень важное обстоятельство, к обсуждению которого мы вернемся ниже. В результате решения системы (7), (8) плоскость $y-K^{-1}$ разбивается на три области, в первой из которых при $l \rightarrow \infty$ величина $y \rightarrow 0$, а $K^{-1}(l, T)$ стремится к конечной перенормированной величине, которая определяется начальными значениями $K_0^{-1}(l=0, T)$, зависящими от температуры. Температура перехода T_{BKT} определяется как максимальная температура, при которой перенормированное значение $K^{-1}(l, T)$ остается конечным при $l \rightarrow \infty$. При $T = T_{BKT}$ и $l \rightarrow \infty$ получаем соотношение

$$K(l \rightarrow \infty, T_{BKT}) = \frac{J_r(l \rightarrow \infty, T_{BKT})}{k_B T_{BKT}} = \frac{2}{\pi}, \quad (9)$$

где J_r — перенормированное значение обменного интеграла. Следует отметить, что температура перехода, полученная с помощью метода ренормгруппы, формально совпадает с температурой, вычисленной выше из простых энергетических соображений, с заменой константы связи на ее перенормированное значение. Физический смысл перенормировки достаточно прост — при увеличении $l = \ln(r/a)$ пропадает влияние вихрей, связанных в

пары, и из перенормированного гамильтониана исчезает часть, соответствующая топологическим дефектам. В результате, в этой области существует квазидальний порядок. Обе оставшиеся области фазовой диаграммы в плоскости (y, K^{-1}) характеризуются тем, что при любых начальных значениях $y_0(l, T)$ и $K_0^{-1}(l, T)$ обе величины обращаются в бесконечность при $l \rightarrow \infty$.

Выше T_{BKT} корреляционная функция спадает экспоненциально, при этом корреляционная длина экспоненциально расходится при приближении к температуре перехода сверху [7, 10]:

$$\xi \propto \exp \frac{\text{const}}{|T - T_{BKT}|^{1/2}}. \quad (10)$$

Уравнения (7), (8) были выведены Костерлицем [126] (см. также работу Янга [125]) в рамках модели двумерного кулоновского газа. Позже они были перевыведены стандартными методами квантовой теории поля в работах [127–129] с использованием представления статистической суммы двумерного кулоновского газа через теорию поля с гамильтонианом в форме синус-Гордон [7]. В работе [129] было получено следующее приближение в разложении по малым параметрам y и $2 - \pi K(l, T)$.

Существенной особенностью перехода БКТ является тот факт, что производные свободной энергии любого порядка справа и слева от точки перехода совпадают [7], т. е. в соответствии с классификацией Эренфеста это непрерывный переход бесконечного рода.

При учете флуктуаций в системе наблюдается экспоненциальная расходимость изохорной теплоемкости $C_V(T)$ [130], при этом сингулярная часть теплоемкости в окрестности точки перехода имеет вид

$$C_V^{\text{sing}}(T) \propto \xi^{-2}. \quad (11)$$

Из уравнений (11) и (10) видно, что этой расходимости соответствует очень узкий и высокий пик, поэтому ни в реальном, ни в компьютерном эксперименте ее невозможно обнаружить [130]. Схематическое поведение $C_V(T)$ для X - Y -модели показано на рис. 9.4.3 в [130]: $C_V(T)$ имеет ненаблюдаемую существенную особенность при T_{BKT} и неуниверсальный зависящий от модели максимум выше T_{BKT} , связанный с энтропией, высвобождаемой при диссоциации связанных пар топологических дефектов (вихрей).

Как уже упоминалось, ренормгрупповые уравнения справедливы при больших значениях энергии ядра дефекта E_c . В то же время при малых значениях E_c поведение системы качественно изменяется — непрерывный БКТ-переход превращается в переход первого рода [7, 78–80, 131]. Это свойство перехода

БКТ играет существенную роль при описании двумерного плавления.

В разложении косинуса в уравнении (1) мы ограничились первым порядком по $(\nabla\omega)^2$. В то же время безвихревые флуктуации должны перенормировать J за счет ангармонизмов вида $(\nabla\omega)^n$. Рассмотрим, например, ангармонизм вида $(\nabla\omega)^4$, следуя методам, описанным в книге Паташинского и Покровского [124]. Представим приближенно $(\nabla\omega)^4$ в виде $\langle(\nabla\omega)^2\rangle(\nabla\omega)^2$. В этом случае измененный гамильтониан для поля ω примет вид

$$H_{eff} = \frac{J}{2}(1 - c\langle(\nabla\omega)^2\rangle) \int d^2r (\nabla\omega)^2, \quad (12)$$

где c — некоторая константа. Вычисляя $\langle(\nabla\omega)^2\rangle$ с помощью гамильтониана (1), получим

$$\langle(\nabla\omega)^2\rangle = \frac{T}{J} \int d^2k \frac{k^2}{k^2} \propto \frac{T}{J}. \quad (13)$$

Таким образом, получается линейная по температуре поправка к перенормированному обменному интегралу $\propto -T/J$. В принципе, подобным образом можно вычислить и следующие поправки, однако, как отмечено в [124], получающийся ряд будет асимптотическим, и разложение неприменимо в окрестности перехода.

Чтобы обойти эту трудность, в [124] был предложен вариационный подход, базирующийся на рассмотрении квадратичного гамильтониана

$$H_0 = \rho_s \frac{J}{2} \int d^2r (\nabla\omega)^2, \quad (14)$$

где ρ_s — вариационный параметр. Вариационная свободная энергия системы имеет вид

$$F_{var} = \langle H \rangle_0 - TS_0, \quad (15)$$

где H — точный гамильтониан системы (1), усреднение проводится по ансамблю Гиббса с гамильтонианом H_0 , S_0 — энтропия системы с гамильтонианом H_0 . После минимизации F_{var} получается уравнение для ρ_s :

$$\rho_s = \exp(-\theta/\rho_s), \quad (16)$$

где $\theta = T/(4J)$. При $\theta = 0$ величина $\rho_s = 1$. Уравнение (16) всегда имеет тривиальное решение $\rho_s = 0$. При $\theta_c = \exp(-1)$ появляется ненулевое решение. Оказалось [124], что при температуре $T = T_{BKT}$ вклад ангармонизмов в ρ_s численно мал.

В первые годы после появления работ Березинского [1, 2] и Костерлица и Таулеса [3, 4] интерес к теории был не очень высок. Ситуация изменилась после того, как Костерлиц и Нельсон [132] применили теорию БКТ к описанию фазового перехода в пленке сверхтекучего гелия.

Сверхтекучая пленка описывается гамильтонианом, совпадающим по форме с (1), с заменой J на $\hbar^2 \rho_s(T)/m^2$, где m — масса атома ^4He , $\rho_s(T)$ — плотность сверхтекучей компоненты. Из уравнения (9) получаем, что для пленки сверхтекучего гелия отношение сверхтекучей плотности к температуре перехода, найденное теоретически Костерлицем и Нельсоном [132], оказалось комбинацией мировых постоянных, не зависящим от толщины пленки:

$$\frac{\rho_s(T_{BKT})}{k_B T_{BKT}} = \frac{2m^2}{\pi \hbar^2} = 3.491 \cdot 10^{-9} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}. \quad (17)$$

Теория БКТ является статической. Динамический вариант теории был вскоре разработан [133, 134] и использован для подтверждения экспериментом уравнения (17) [135–137]. Интересно отметить, что фазовый переход БКТ комбинирует черты скачкообразности и дискретности: энтропия, площадь и даже теплоемкость изменяются непрерывно, но поперечная жесткость (сверхтекучая плотность) падает скачком до нуля. В настоящее время экспериментальное изучение БКТ-перехода в бозе-конденсатах сосредоточено в первую очередь на исследовании сверхтекучих состояний, включая поведение вихрей, в двумерных системах ультрахолодных атомов в экстремально анизотропных квазидвумерных оптомагнитных ловушках (см., например, [138–141]).

Сверхпроводящие пленки также обладают непрерывной симметрией параметра порядка и в определенном смысле аналогичны сверхтекучим пленкам. В них также квазидальний порядок разрушается в результате диссоциации пар вихрь–антивихрь (БКТ-переход). Следует заметить, что в работе [4] ошибочно утверждалось, что в тонкой сверхпроводящей пленке образование связанных пар вихрь–антивихрь невозможно из-за того, что взаимодействие между вихрями на большом расстоянии ведет себя как $1/r$, в то время как для БКТ-перехода нужно логарифмическое возрастание потенциала взаимодействия. Применимость теории БКТ для сверхпроводящих пленок впервые обсуждалась в работе [142]. Для бесконечной сверхпроводящей пленки толщиной d и имеющей объемную глубину проникновения $\lambda_B(T)$ энергия взаимодействия между вихрями ведет себя логарифмически при $r \ll \Lambda(T) = 2\lambda_B(T)/d$ и как $1/r$ при $r \gg \Lambda$ [143, 144]. $\Lambda(T)$ может рассматриваться как эффективная глубина проникновения для перпендикулярного к плоскости пленки магнитного поля. Можно ожидать, что БКТ-переход может происходить, если $\Lambda(T)$ превышает размер пленки, что может быть достигнуто как уменьшением

толщины пленки, так и увеличением степени беспорядка в системе, как впервые было отмечено в [142]. Отсюда можно заключить, что в сверхпроводящей пленке фазовый переход в строгом смысле отсутствует, так как свободные вихри существуют в сверхпроводящей пленке при всех $T > 0$.

Энергия взаимодействия двух вихрей, расположенных в точках $\mathbf{r}_i$ и $\mathbf{r}_j$, имеет вид [143]

$$\begin{aligned}\Phi(r_{ij}) &= \frac{\varphi_0^2}{8\pi\Lambda} \left[H_0 \left(\frac{r_{ij}}{\Lambda} \right) - Y_0 \left(\frac{r_{ij}}{\Lambda} \right) \right], \\ \Phi(r_{ij}) &\approx -\frac{\varphi_0^2}{4\pi^2\Lambda} \ln \left(\frac{r_{ij}}{\Lambda} \right), & r_{ij} \ll \Lambda, \\ \Phi(r_{ij}) &\approx \frac{\varphi_0^2}{4\pi^2 r_{ij}}, & r_{ij} \gg \Lambda,\end{aligned}\quad (18)$$

H_0 — функция Струве и Y_0 — функция Неймана. Поправки к этой энергии за счет малой, но конечной толщины пленки, получены в работе [144]. Если ограничиться логарифмическим взаимодействием, которое имеет место при $r_{ij} \ll \Lambda$, как это было сделано в работе [142], по аналогии со сверхтекучими пленками получаем из (18) приближенное выражение для температуры БКТ-перехода:

$$k_B T_{BKT} = \frac{\varphi_0^2}{16\pi^2} \frac{1}{\Lambda(T_{BKT})}, \quad (19)$$

где $\phi_0 = hc/(2e)$ — квант потока, при этом оказалось, что в случае сверхпроводников с примесями T_{BKT} ниже критической температуры БКШ T_c . Статистическая механика системы, описываемой потенциалом (18), может быть построена в рамках кольцевого приближения, хорошо известного из физики плазмы [8, 145–150]. При $T > 0$ сверхпроводящая пленка всегда имеет конечную плотность свободных вихрей. Эти свободные вихри ответственны за диссипацию энергии и вызывают «хвост» сопротивления в области низких температур, при этом фазовый переход отсутствует, а имеет место резкий кроссовер при температуре, определяемой уравнением (19). Имеется большое количество экспериментальных работ, в которых рассматривается поведение тонких сверхпроводящих пленок из различных сверхпроводящих материалов на основе приближений, соответствующих уравнению (19) [151–156].

3. СЦЕНАРИИ ДВУМЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

3.1. Теория плавления

Березинского – Костерлица – Таулесса – Хальперина – Нельсона – Янга (БКТХНЯ)

Еще в первоначальных работах Березинский [1], а также Костерлиц и Таулесс [4] отметили, что

двумерный кристалл должен плавиться посредством диссоциации дислокационных пар, которые в данном случае являются топологическими дефектами. При наличии квазидальнего трансляционного порядка эти дефекты хорошо определены. Это наблюдение было положено в основу наиболее популярной теории двумерного плавления — теории Березинского – Костерлица – Таулесса – Хальперина – Нельсона – Янга (БКТХНЯ). Кристаллическая решетка характеризуется двумя видами нарушенной симметрии — трансляционной и вращательной, которым соответствуют два разных параметра порядка и, соответственно, два типа топологических дефектов — дислокации и дисклинации, при этом дислокация может быть представлена в виде дисклинационного диполя (рис. 1). Наличие двух параметров порядка и, соответственно, двух видов топологических дефектов наводит на мысль, что плавление двумерного кристалла в изотропную жидкость может происходить посредством двух переходов. Рассмотрим более подробно механизм плавления, положенный в основу теории БКТХНЯ.

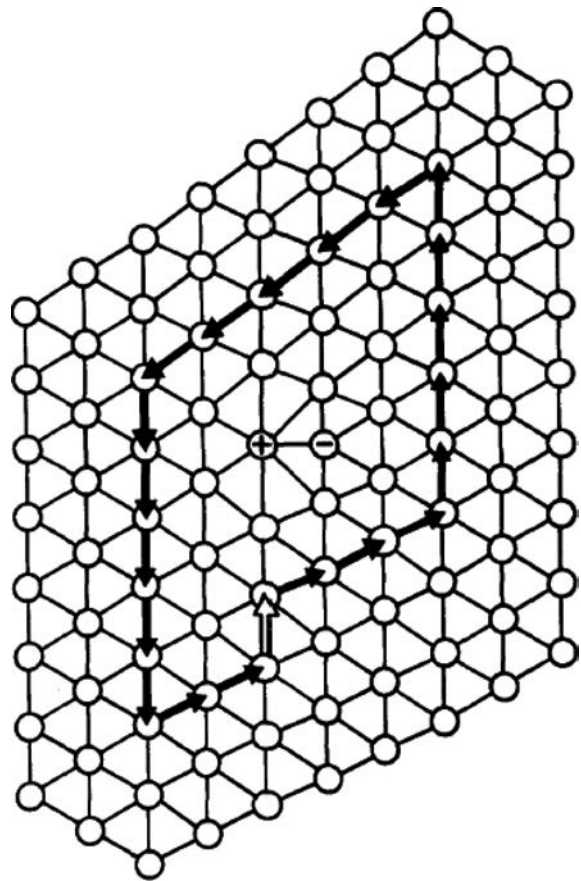


Рис. 1. Дислокация как дисклинационный диполь. Значки «+» и «-» обозначают частицы с числом ближайших соседей, равным 7 и 5 [8]

Квазидальний периодический трансляционный порядок разрушается за счет диссоциации дислокационных пар и появления свободных дислокаций (которые играют роль вихрей в X - Y -модели), что приводит к обращению в нуль модуля сдвига μ . Гамильтониан, описывающий систему дислокаций в треугольном кристалле, имеет вид [8, 12, 14]

$$H_{dis} = -\frac{a_0^2 K}{8\pi} \sum_{i \neq j}^M \left\{ \mathbf{b}(\mathbf{r}_i) \mathbf{b}(\mathbf{r}_j) \ln \frac{r_{ij}}{a} - \frac{(\mathbf{b}(\mathbf{r}_i) \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{b}(\mathbf{r}_j) \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right\} + E_c \sum_{i=1}^M \mathbf{b}^2(\mathbf{r}_i), \quad (20)$$

где E_c — энергия ядра дислокации, a_0 — период рассматриваемой треугольной решетки, $\mathbf{b}$ — вектор Бюргерса, модуль Юнга K дается уравнением

$$K = \frac{4\mu(\mu + \lambda)}{2\mu + \lambda}. \quad (21)$$

Здесь μ и λ — коэффициенты Ламе [4, 8, 12–14]. Коэффициент Ламе λ связан с объемным модулем

$$B = (dP/d\rho)_T = \mu + \lambda.$$

Гамильтониан (20) аналогичен гамильтониану двумерного кулоновского газа (6) с той только разницей, что вместо скалярного «заряда» $q(\mathbf{r})$ появляется вектор Бюргерса $\mathbf{b}(\mathbf{r})$, поэтому систему, описываемую этим гамильтонианом, иногда называют векторным кулоновским газом.

Диссоциация дислокационных пар, приводящая к плавлению при температуре T_m и являющаяся аналогом диссоциации вихрь–антивихрь при стандартном переходе БКТ, происходит при условии [4, 12, 14]

$$k_B T_m = \frac{K a_0^2}{16\pi}. \quad (22)$$

Как и в случае стандартного перехода БКТ, необходимо учесть перенормировку модулей упругости за счет связанных дислокационных пар. Ренормгрупповые уравнения для модуля Юнга треугольного кристалла имеют вид [13, 14]:

$$\frac{dK^{*-1}(l)}{dl} = \frac{3\pi}{4} y^2(l) e^{\frac{K^*(l)}{8\pi}} \times \left(2I_0 \left(\frac{K^*(l)}{8\pi} \right) - I_1 \left(\frac{K^*(l)}{8\pi} \right) \right), \quad (23)$$

$$\frac{dy(l)}{dl} = \left(2 - \frac{K^*(l)}{8\pi} \right) y(l) + 2\pi y^2(l) e^{\frac{K^*(l)}{16\pi}} I_0 \left(\frac{K^*(l)}{8\pi} \right), \quad (24)$$

где

$$K^* = \frac{a_0^2 K}{k_B T},$$

l — масштабная переменная, I_0 и I_1 — модифицированные функции Бесселя. Предел бесконечной системы соответствует $l = \infty$. Неперенормированный модуль Юнга K ($l = 0$) и фугитивность

$$y(l = 0) = \exp(-E_c/k_B T)$$

служат начальными условиями для системы уравнений (23) и (24).

Температура перехода T_m дается уравнением (22), в котором учтена перенормировка упругих коэффициентов за счет наличия в системе связанных дислокационных пар, понижающих упругость системы.

Характеризующая квазидальний трансляционный порядок корреляционная функция плотность-плотность $G_T(r)$ имеет вид [12, 13]

$$G_T(r) \propto r^{-\eta_T(T)}, \quad (25)$$

где показатель η_T ниже температуры плавления T_m имеет значения

$$\eta_T(T) \leq 1/3, \quad (26)$$

$\eta_T(T_m) = 1/3$ соответствует неустойчивости кристаллической фазы по отношению к диссоциации дислокационных пар. Как и в случае X - Y -модели, пик теплоемкости имеет место выше T_m , при этом форма пика зависит от вида системы. Неравенство (26) играет принципиально важную роль для определения сценария плавления и параметров перехода. В связи с этим следует подчеркнуть, что соотношение (26) строго справедливо только для плавления треугольной решетки, которая описывается теорией БКТХНЯ.

В то же время нетрехугольные кристаллические структуры были обнаружены в работах по компьютерному моделированию двумерных систем, например, в системах с потенциалами с двумя пространственными масштабами [15, 82, 93, 157–162], а также в воде [33, 163]. В работах [78–80, 164, 165] было показано существование квадратных кристаллов, в работах [164, 165] была также обнаружена гексагональная структура. Решетка Кагоме была найдена в [33, 166]. В ряде публикаций сообщалось о возможности существования в двух измерениях квазикристаллических структур [82, 167–169]. Точные ренормгрупповые уравнения типа (23) и (24) для нетрехугольных структур отсутствуют даже для простейшего случая квадратной решетки, в связи с этим возможен только приближенный анализ сценариев плавления, базирующийся на использовании неравенства (26). При этом вывод соответствующих ренормгрупповых уравнений остается достаточно важной теоретической задачей.

Поскольку в двумерном кристалле кроме квазидальнего трансляционного порядка существует дальний ориентационный порядок, то, как заметили Хальперин и Нельсон [12, 13], жидкость выше точки диссоциации дислокационных пар оказывается неизотропной. Они нашли, что диссоциация дислокационных пар не полностью разрушает дальний ориентационный порядок, а только превращает его в квазидальний [8]. Получающаяся в результате новая фаза была названа «гексатической» по аналогии с жидкими кристаллами, однако в отличие от жидких кристаллов, она реализуется в системах с изотропными потенциалами. В рамках достаточно грубой аналогии гексатическую фазу можно представить как упорядоченную систему шестиугольных кластеров, состоящих из молекулы и ее шести ближайших соседей. При этом корреляционная функция ориентационного параметра порядка для системы шестиугольников спадает с расстоянием по степенному закону (квазидальний ориентационный порядок). В гексатической фазе существуют свободные дислокации, поэтому ее модуль сдвига равен нулю, т. е. она представляет собой жидкость с элементами упорядочения. Дислокацию можно представить в виде связанной пары двух дисклинаций (рис. 1). Гексатическая фаза превращается в обычную изотропную жидкость в результате следующего перехода БКТ посредством диссоциации дисклинационных пар.

Хальперин и Нельсон [13] предложили рассматривать в качестве феноменологического ориентационного параметра порядка для треугольной решетки величину

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{6i\vartheta(\mathbf{r})}, \quad (27)$$

где $\vartheta(\mathbf{r})$ — ориентация связи между двумя ближайшими соседями по отношению к некоторой фиксированной оси. Квазидальний порядок при температуре выше T_m характеризуется степенным убыванием корреляций:

$$G_6(r) \propto r^{-\eta_6(T)}. \quad (28)$$

Для описания длинноволновых флуктуаций в анизотропной жидкости Хальпериным и Нельсоном был введен феноменологический гамильтониан, аналогичный гамильтониану X – Y -модели [13]:

$$H_A = \frac{1}{2} K_A(T) \int d^2r (\nabla \vartheta(\mathbf{r}))^2, \quad (29)$$

где константа Франка $K_A(T)$ связана с η_6 соотношением

$$\eta_6(T) = \frac{18k_B T}{\pi K_A(T)}. \quad (30)$$

Диссоциация дисклинационных пар происходит при $T_i > T_m$. Уравнение для определения T_i имеет вид

$$k_B T_i = \frac{\pi K_A(T_i)}{72}, \quad (31)$$

при этом $\eta_6(T_i) = 1/4$. Это значение показателя соответствует температуре неустойчивости гексатической фазы по отношению к образованию свободных дисклинаций, приводящих к появлению изотропной жидкости.

Представленная теория носит название теории БКТХНЯ. В рамках этой теории двумерный кристалл должен плавиться посредством двух непрерывных переходов типа БКТ с промежуточной гексатической фазой.

Теория БКТХНЯ долгое время была наиболее популярной и породила большое количество как экспериментальных, так и теоретических работ, основанных на компьютерном моделировании [8], включая такие экзотические системы, как система вихрей в тонких сверхпроводящих пленках [97–101] и скирмионная решетка [104–106]. В настоящее время можно с достаточной степенью уверенности, опираясь как на эксперимент, так и на компьютерное моделирование [170], утверждать, что системы с дальнедействующим взаимодействием (например, кулоновское или диполь-дипольное взаимодействие, мягкие диски $1/r^n$ с показателем $n \leq 6$) плавятся в соответствии со сценарием БКТХНЯ.

3.2. Плавление двумерных решеток посредством перехода первого рода

В то же время стандартный переход первого рода также может реализоваться. Возможный механизм перехода первого рода, вызванного появлением границ зерен и соответствующим резким ростом числа свободных дислокаций, который происходит прежде диссоциации дислокационных пар и соответствующего перехода БКТ, был предложен в работе Чуи [171] (см. также [8, 17]). Граница зерна представляет собой коллективное возбуждение дислокаций, являющееся «струной» дислокаций (см. рис. 2). Появление границы зерна приводит к вращению одной части кристалла по отношению к другим. Бесконечные параллельные границы зерен взаимодействуют посредством короткодействующего потенциала [17, 171], что приводит к тому, что плавление происходит в соответствии со сценарием, отличным от БКТХНЯ. Были рассчитаны свободные энергии возможных конфигураций малоугловых границ зерен в приближении малой плотности границ зерен и дислокационных пар, при этом не рассмат-

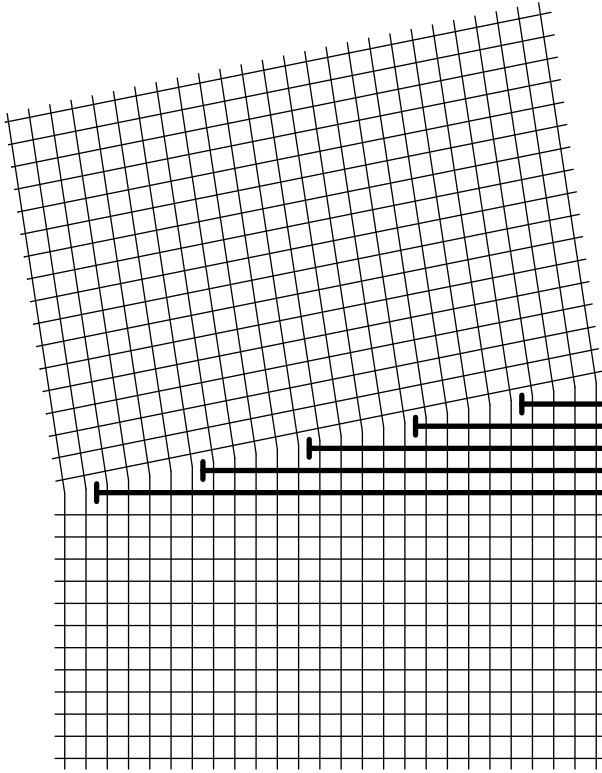


Рис. 2. Малоугловая граница зерна, состоящая из линии дислокаций [17]

ривалась перенормировка энергии ядра дислокации и упругих констант. В результате Чуи пришел к выводу, что до перехода БКТХНЯ происходит переход первого рода вне зависимости от величины энергии ядра дислокации, однако при энергии ядра $E_c / > E_c^* > 2.84 k_B T_m$, где T_m — температура диссоциации дислокационных пар (22), переход первого рода становится близким к непрерывному, но без гексатической фазы. Вычисления в работе [171] базируются на предположении, что расстояние s между дислокациями в границах зерен мало по сравнению с расстояниями z между самими границами зерен. Для $E_c > E_c^*$ это приближение перестает работать и расстояние s становится большим, поэтому предсказание о переходе первого рода при $E_c > E_c^*$ вызывает сомнения. Кроме того, следует отметить, что в представленной теории не рассматривается размер ядра дислокации. Скорее всего, теория Чуи справедлива для $E_c < E_c^*$, однако при более высоких значениях энергии ядра дислокации справедлива теория БКТХНЯ. В работе [172] методом Монте-Карло была рассмотрена так называемая огрубленная модель Лапласа, в рамках которой удалось показать, что при больших значениях энергии ядра дислокации имеет место сценарий БКТХНЯ, в то время как при $E_c < E_c^*$ — переход первого рода.

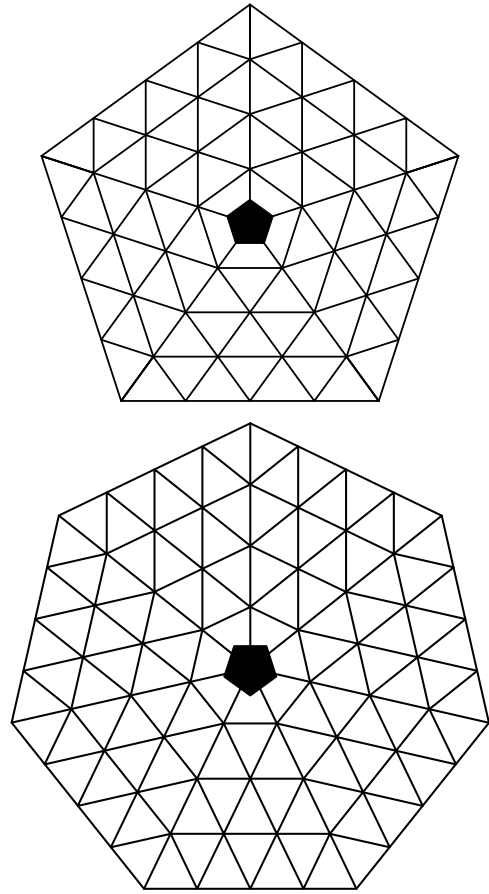


Рис. 3. Положительная ($s = +1$) и отрицательная ($s = -1$) дисклинация [8]

Кристалл также может плавиться посредством одного перехода первого рода, при котором происходит диссоциация дисклинационных комплексов и появление в системе свободных дисклинаций. Свободная дисклинация приводит к повороту части кристалла по отношению к другим (см. рис. 3), что полностью разрушает как квазидальний трансляционный порядок, так и ориентационный порядок. Гамильтониан системы дислокаций и дисклинаций имеет вид [173]

$$\begin{aligned}
 H_{disl-disc} = & \frac{\pi}{18} \sum_{i \neq j}^N s_i s_j \left\{ \frac{K}{8} r_{ij}^2 \ln \frac{r_{ij}}{a} \right\} + E_d \sum_{i=1}^N s_i^2 + \\
 & + \frac{a_0 K}{12} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N s_j \epsilon_{mn} b_n(\mathbf{r}_i) (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)_m \left(\ln \frac{r_{ij}}{a} + C \right) - \\
 & - \frac{a_0^2 K}{8\pi} \sum_{i \neq j}^M \left\{ \mathbf{b}(\mathbf{r}_i) \mathbf{b}(\mathbf{r}_j) \ln \frac{r_{ij}}{a} - \frac{(\mathbf{b}(\mathbf{r}_i) \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{b}(\mathbf{r}_j) \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right\} + \\
 & + E_c \sum_{i=1}^M \mathbf{b}^2(\mathbf{r}_i), \quad (32)
 \end{aligned}$$

где E_d и E_c — энергии ядер дисклинаций и дислокаций, $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, K дается уравнением (21).

Первые два члена описывают энергию взаимодействующих дисклинаций, третий — взаимодействие дислокаций с дисклинациями, последние два — энергию взаимодействия дислокаций (см. (20)). Можно показать, что энергия заданной конфигурации дисклинационных и дислокационных зарядов конечна лишь при выполнении условий

$$\sum_j s_j = 0, \quad \sum_j \mathbf{r}_j s_j = 0, \quad \sum_j \mathbf{b}(\mathbf{r}_j) = 0. \quad (33)$$

Благодаря экранированию при наличии свободных дисклинаций взаимодействие между дисклинациями становится короткодействующим [173, 174],

$$U_{disc-disc} \propto \exp(-r/\xi).$$

Радиус экранирования имеет вид [173]

$$\xi = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi^2 K m_0}{9 k_B T} \right)^{1/4}. \quad (34)$$

Здесь m_0 — плотность свободных дисклинаций.

При наличии дисклинации поле смещений на больших расстояниях имеет вид $u \propto R \ln R$, поэтому фаза, в которую переходит кристалл, оказывается полностью разупорядоченной. Считая, что в жидкой фазе нет дислокаций, получим уравнение для радиуса экранирования ξ [173, 174]:

$$\Phi(x) = x^\vartheta - z \exp(-Q/x^2) = 0, \quad (35)$$

где

$$\vartheta = 4 + \frac{\pi K a_0^2 t^2}{144 k_B T}, \quad Q = \frac{\pi^2 K a_0^2 t^2}{576 k_B T},$$

$$z = \frac{\pi^2 K a_0^2 t^4}{72 \sqrt{3} k_B T} \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right) \exp\left[-\frac{\pi K a_0^2 t^2 (1-C)}{144 k_B T}\right],$$

$C \approx 0.577$ — постоянная Эйлера, $x = r_0/\xi$, $t = r_0/a_0$. Вид функции $\Phi(x)$ для нескольких значений приведенной энергии ядра дисклинации

$$E'_d = \frac{16\pi E_d}{a_0^2 K}$$

и температуры

$$T^* = \frac{16\pi k_B T}{a_0^2 K}$$

приведен на рис. 4.

Уравнение (35) всегда имеет решение $x = 0$, соответствующее кристаллической фазе. Легко видеть, что нетривиальное решение впервые возникает при условии

$$\Phi'(x) = 0. \quad (36)$$

Из уравнений (35) и (36) получаем выражение для скачка корреляционной длины ξ , связанной с плотностью свободных дисклинаций при переходе:

$$x^2 = 2Q/\vartheta. \quad (37)$$

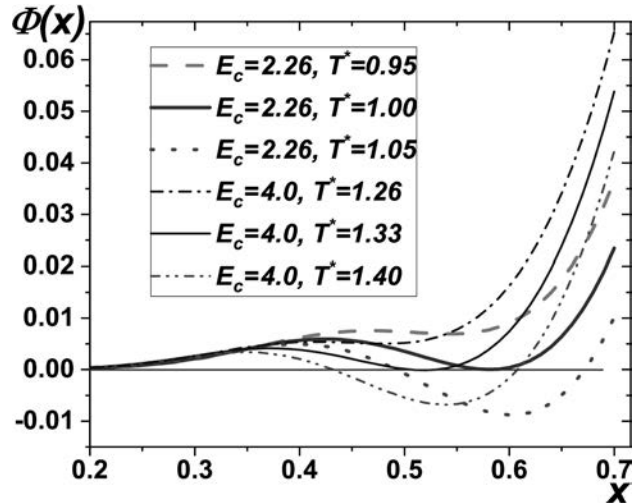


Рис. 4. Вид функции $\Phi(x)$ для нескольких значений приведенной энергии ядра дисклинации $E'_d = 16\pi E_d/(a_0^2 K)$ и температуры $T^* = 16\pi k_B T/(a_0^2 K)$

Таким образом, дисклинационное плавление происходит как переход первого рода.

В коэффициенты уравнения (35) входят энергия ядра дисклинации E_d и относительный размер ядра t , при этом поведение системы существенно зависит от этих величин.

Подставляя (37) в (35), получим уравнение для определения температуры перехода:

$$\exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right) = \left(\frac{2Q}{\vartheta}\right)^{\vartheta/2} e^{\vartheta/2} \frac{72\sqrt{3}k_B T}{\pi^2 K a_0^2 t^4} \times \exp\left\{\frac{\pi K a_0^2 t^2 (1-C)}{144 k_B T}\right\}. \quad (38)$$

Из уравнения (38) следует, что температура перехода растет с ростом E_d и при некотором E_d^* превышает температуру дислокационного перехода (22). Таким образом, при $E_d < E_d^*$ плавление происходит как переход первого рода, при $E_d > E_d^*$ — как дванепрерывных перехода. Подставив (22) в (38), получим уравнение для определения E_d^* как функции t . Положив $t = 1.0$, получим из (38) $E_d^* = 1.13$. Таким образом, получаем критическое значение энергии ядра дислокации $E_c^* \approx 2E_d^* = 2.26$, что качественно совпадает с полученным в работе [171] результатом (см. также [17, 172]).

Важность величины энергии ядра дефекта для определения типа перехода отмечалась в многочисленных работах (см., например, [172] и обзор [17]) по моделированию двумерного плавления. К сожалению, однозначной величины энергии ядра дефекта для реалистической модели взаимодействующих

частиц там получено не было. В рамках метода функционала плотности в теории кристаллизации было показано, что сценарий плавления зависит от вида межмолекулярного потенциала [175–183], однако детальное описание зависимости сценариев двумерного плавления от вида потенциала в большинстве случаев требует использования методов компьютерного моделирования [8, 15].

3.3. Сценарий Бернарда и Крауса (БК)

В 2011 году появилась статья Бернарда и Крауса [75], получившая развитие в работах [76, 170, 185–188], в которой методами компьютерного моделирования было рассмотрено плавление двумерной системы твердых дисков и был предложен еще один сценарий, в соответствии с которым переход из кристалла в гексатическую фазу является непрерывным переходом типа БКТ, в то время как гексатическая фаза переходит в изотропную жидкость в результате перехода первого рода. Авторы предложили быстрый алгоритм метода Монте-Карло [184], который был применен к набору систем, число частиц в которых меняется от $N = 256^2$ до $N = 1024^2$. Рассматриваемые системы достаточно велики, а учитывая, что была применена экстремально длительная термализация, можно надеяться, что полученные результаты верны для равновесной системы в термодинамическом пределе. Предложенный сценарий получил экспериментальное подтверждение в работе [71], в которой исследовалось поведение жестких коллоидов, заключенных между прозрачными пластинами, расположенными под небольшим углом, что позволило смоделировать изменение локальной плотности в системе.

В связи с этим следует сделать следующее замечание. Изучение плавления двумерных систем имеет долгую историю и началось еще с первоначальных работ Олдера и Вайнрайта [51–54], в которых рассматривалась система твердых дисков. При этом в большинстве работ авторы приходили к выводу, что плавление данной системы происходит как переход первого рода [8, 55–66]. Вместе с тем следует упомянуть работу [67], авторы которой с использованием метода Монте-Карло пришли к выводу, что система плавится посредством одного непрерывного перехода без гексатической фазы. По-видимому, причины расхождений связаны трудностями с достижением истинного термодинамического равновесия и недостаточностью размера системы. В этой связи следует упомянуть работы классика компьютерного моделирования Курта Биндера [63, 68], в первой из которых обнаружен переход первого рода

в твердых дисках, а во второй с использованием молекулярного моделирования и метода ренормгруппы плавление этой системы описывается как непрерывный переход без гексатической фазы. Причина противоречий состоит, скорее всего, в том, что размер системы и время моделирования были недостаточны для того, чтобы приблизиться к равновесному термодинамическому пределу. Следует также заметить, что, как показано в [71, 75, 76], ширина области существования гексатической фазы в системе твердых дисков настолько мала, что ее трудно заметить на фоне двухфазной области при переходе первого рода. В следующем разделе мы вернемся к обсуждению данного вопроса.

В определенном смысле переход первого рода из гексатической фазы в изотропную жидкость является контринтуитивным. Фазовый переход в системе, описываемой гамильтонианом (29), в двух и трех измерениях в приближении среднего поля является непрерывным переходом, поэтому тот факт, что исчезновение квазидально порядка происходит посредством перехода первого рода, вызывает удивление. В настоящее время отсутствует однозначная последовательная теория перехода первого рода гексатик–изотропная жидкость. Вероятный механизм состоит в том, что переход БКТ может стать переходом первого рода при уменьшении энергии ядра топологического дефекта [7, 8, 131, 145–147], однако последовательный расчет энергии ядра дисклинации на данный момент отсутствует, что не позволяет прогнозировать характер перехода в зависимости от вида межмолекулярного потенциала.

В настоящее время можно с достаточной степенью уверенности, опираясь как на эксперимент, так и на компьютерное моделирование [8, 170], утверждать, что системы с дальнедействующим взаимодействием (например, кулоновское или диполь-дипольное взаимодействие, мягкие диски $1/r^n$ с показателем $n \leq 6$) плавятся в соответствии со сценарием БКТХНЯ, в то время как переход в системе мягких дисков с $n > 6$ происходит в соответствии с описанным выше сценарием БК.

Следует заметить, что в данный момент нет четких теоретических критериев, позволяющих однозначно определить, исходя из вида потенциала, по какому сценарию пойдет плавление. При этом следует учесть тот факт, что теория БКТХНЯ, как и компьютерное моделирование мягких дисков [170, 188] и эксперименты с двумерными твердыми сферами [186], относилась к треугольной кристаллической решетке. Однако в последнее время были обнаружены двумерные системы с квадратными и более

сложными решетками, для исследования сценариев плавления которых существующие теории могут быть применены только условно. Более того, как обсуждалось в [81, 188, 189], случайный пиннинг способен изменить сценарий плавления и превратить переход первого рода в двухстадийное плавление с непрерывным переходом из кристалла в гексатическую фазу и переходом первого рода из гексатической фазы в изотропную жидкость. Таким образом, изучение связи между формой межчастичного потенциала и существованием гексатической фазы является интересной задачей, которая пока далека от однозначного решения.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ДВУМЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ МЕТОДАМИ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для определения границ фазовых переходов применяется несколько взаимодополняющих методов. Прежде всего рассчитывается уравнение состояния. На рис. 5а, б, в представлены уравнения состояния, соответствующие описанным выше сценариям плавления.

В случае переходов первого рода на уравнениях состояния должны наблюдаться петли Майера–Вуда [190] — аналоги петель Ван дер Ваальса (рис. 5а), из которых с помощью построения Максвелла можно определить границы перехода. Вид петель Майера–Вуда зависит от числа частиц в системе. При увеличении числа частиц петли сглаживаются и в термодинамическом пределе вместо петли оказывается прямая линия, совпадающая с линией перехода, получаемой из построения Максвелла. В принципе, петли Майера–Вуда наблюдаются не только в случае перехода первого рода, но и в случае стандартного непрерывного перехода типа перехода в двумерной модели Изинга [65], однако поведение петель при увеличении числа частиц в этих случаях различается. Для перехода первого рода петля находится в области сосуществования и обусловлена свободной энергией интерфейса ΔF . При заданной плотности свободная энергия поверхности раздела на частицу, $\Delta f = \Delta F/N$, может быть вычислена путем интегрирования уравнения состояния [65, 75, 76]. В двух измерениях она масштабируется как $\Delta f \propto 1/\sqrt{N}$. Напротив, для непрерывного перехода Δf затухает быстрее, так что ΔF постоянна, т. е. $\Delta f \propto N^{-1}$, и уравнение состояния становится монотонным при достаточно больших размерах системы [65]. Масштабирование Δf в зависимости от размера системы для больших размеров системы является надежным индикатором фазового перехода первого ро-

да [77]. Базируясь на этом различии, авторы сценария БК доказывали, что они наблюдают переход первого рода. Однако в этом рассмотрении не учитывается принципиальное различие перехода в двумерной модели Изинга и перехода БКТ.

Следует отметить, что существует некоторое недопонимание термина непрерывный переход при обсуждении поведения уравнения состояния в случае перехода первого рода и непрерывного перехода. Чтобы сравнить поведение систем с переходом первого рода и непрерывным переходом, авторы [65] рассмотрели поведение системы жестких дисков и модели Изинга и попытались применить результаты исследования перехода в двумерной модели Изинга для интерпретации результатов компьютерного моделирования двумерного плавления. В этой статье было проанализировано поведение петель Майера–Вуда для перехода в модели Изинга и системы жестких дисков и получена представленная выше зависимость от числа частиц. Однако при этом не учитывалась принципиальная разница между переходом второго рода в модели Изинга и переходом БКТ. В двух пространственных измерениях теорема Мермина–Вагнера строго показывает, что в двумерных системах с непрерывной симметрией дальний порядок не может существовать при любой конечной температуре, в отличие от двумерной модели Изинга. Например, X – Y -модель не может иметь упорядоченную фазу при низкой температуре, как у двумерной модели Изинга. В двумерных системах с непрерывной симметрией, как обсуждалось во Введении, имеется непрерывный БКТ-переход, однако по сравнению с непрерывным переходом второго рода в модели Изинга переход БКТ является переходом бесконечного рода, т. е. по обе стороны от перехода производные бесконечного порядка от термодинамического потенциала равны друг другу, что делает переход более «плавным» по сравнению со стандартным переходом второго рода [7]. БКТ-переход происходит в результате диссоциации пар топологических дефектов (вихрей в случае X – Y -модели, дислокаций в случае двумерного перехода кристалл–гексатическая фаза и дисклинаций для перехода гексатическая фаза–изотропная жидкость). Появление единственного свободного топологического дефекта качественно меняет поведение корреляционной функции параметра порядка от степенного к экспоненциальному затуханию. В частности, свободная дислокация делает модуль сдвига двумерного кристалла равным нулю. В этом случае отсутствуют границы фаз, которые создают петли Майера–Вуда в случае перехода второго рода в конечной

системе, например, в двумерной модели Изинга, поэтому в случае БКТ-перехода петля Майера – Вуда вообще невозможна. Это приводит к тому, что для сценария плавления БКТХНЯ уравнение состояния должно быть монотонным, без каких-либо петель и, в принципе, почти без явного изгиба (см. рис. 5б). Как уже было сказано выше, увеличение числа частиц в случае перехода первого рода действительно делало петли более плоскими и незначительно изменяло размер двухфазной области, но не устраняло петли Майера – Вуда [64, 75, 76]. В то же время в случае сценария БКТХНЯ изменение числа частиц может незначительно изменить количественные характеристики перехода плавления, но не может изменить качественную форму уравнения состояния.

Уравнения состояния весьма надежно отражают область сосуществования двух фаз, но не дают информацию о сценарии перехода. Для определения точных границ гексатической фазы и кристалла следует использовать подход, связанный с дальнедействующим поведением ориентационных и трансляционных корреляционных функций параметров порядка [78–82, 93]. Как обсуждалось выше (см. также [13]), граница устойчивости гексатической фазы может быть определена из условия равенства показателя степени ориентационной корреляционной функции (ОКФ) $G_6(r)$ (28) $\eta_6 = 1/4$, в то время как трансляционная корреляционная функция (ТКФ) $G_T(r)$ при переходе кристалл–гексатик также убывает степенным образом (25) с показателем, равным $\eta_T = 1/3$. На рис. 5 схематически показано положение границ устойчивости для различных сценариев. В случае перехода первого рода (см. рис. 5а) эти границы устойчивости оказываются внутри двухфазной области, в то время как в случае сценария БК (рис. 5б) граница устойчивости для перехода гексатик–изотропная жидкость попадает в двухфазную область, в то время как граница БКТ-перехода кристалл–гексатик находится в области стабильности твердого тела, что приводит к существованию гексатической фазы.

Область существования гексатической фазы обычно довольно узкая, что делает ее изучение методами компьютерного моделирования довольно затруднительным. В то же время в реальных экспериментах по исследованию двумерного плавления рассматриваемые системы, как правило, содержат случайные поля различной природы — замороженные короткодействующие и дальнедействующие примеси, случайный рельеф подложки, пиннингующая случайная сила, обязанная своим происхождением неоднородности подложки.

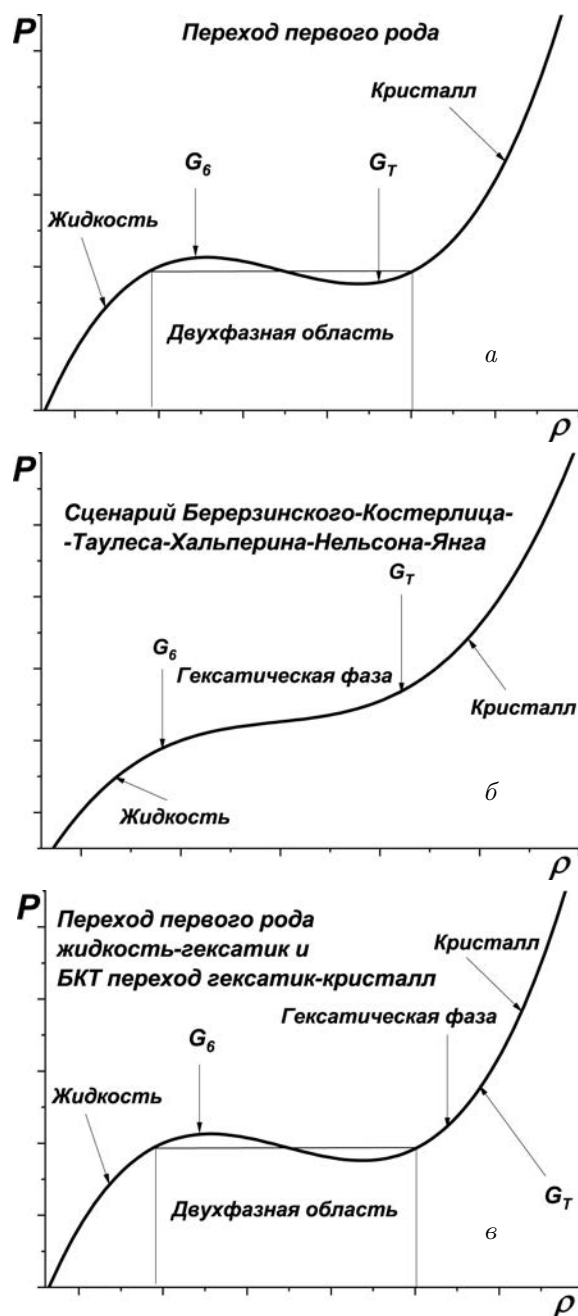


Рис. 5. Типичные уравнения состояния, соответствующие описанным в тексте сценариям двумерного плавления. Стрелками указаны границы устойчивости кристаллической и гексатической фаз, полученные из анализа поведения корреляционных функций трансляционного и ориентационного параметров порядка. а) Типичное уравнение состояния для перехода первого рода. Границы перехода определяются из построения Максвелла. б) Уравнение состояния в случае сценария БКТХНЯ. На уравнении состояния отсутствуют петли Майера – Вуда. в) Уравнение состояния, соответствующее сценарию плавления БК. Границы перехода гексатик–изотропная жидкость определяются из построения Максвелла

В работах Нельсона [191, 192], а затем в последующих исследованиях [43, 44, 193–195] было показано, что введение беспорядка, действующего на частицы, по-разному должно действовать на трансляционный и ориентационный порядки. Очевидно, что даже небольшой беспорядок должен сильно нарушать расположение частиц по узлам решетки, в то же время ориентация векторов, направленных на ближайших соседей, не должна значительно меняться от наличия точечных дефектов, поэтому трансляционный порядок должен достаточно легко разрушаться беспорядком, в то время как влияние беспорядка на ориентационный порядок должно быть незначительным. В результате температура перехода из кристалла в гексатическую фазу должна понижаться, в то время как температура перехода из гексатической фазы в изотропную жидкость должна быть практически неизменной, что приводит к увеличению области существования гексатической фазы за счет уменьшения области кристалла. В этом случае даже возможна ситуация, когда переход первого рода трансформируется в два перехода в соответствии со сценарием БК [81, 94, 189].

Наличие ориентационного и трансляционного упорядочения в системе оценивается из изучения поведения соответствующих параметров порядка и их корреляционных функций.

Для оценки степени ориентационного упорядочения применяется параметр порядка, имеющий вид

$$\Psi_6(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{n(i)} \sum_{j=1}^{n(i)} e^{i6\theta_{ij}}, \quad (39)$$

где θ_{ij} — угол между вектором $\mathbf{r}_{ij}$, соединяющим i -ю и j -ю частицы и произвольной осью. Сумма проводится по всем ближайшим соседям i -й частицы $n(i)$. Соседи определяются по построению Вороного.

Кроме локального параметра порядка $\Psi_6(\mathbf{r}_i)$ можно ввести еще глобальный параметр ψ_6 , который является средним по системе от $\Psi_6(\mathbf{r}_i)$:

$$\psi_6 = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_i \Psi_6(\mathbf{r}_i) \right| \right\rangle. \quad (40)$$

Трансляционное упорядочение в системе определяется из параметра порядка

$$\psi_T = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_i e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}_i} \right| \right\rangle, \quad (41)$$

где $\mathbf{r}_i$ — радиус-вектор i -й частицы, а $\mathbf{G}$ вектор обратной решетки.

Трансляционная корреляционная функция имеет вид

$$G_T(r) = \frac{\langle \exp(i\mathbf{G}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \rangle}{g(r)}, \quad (42)$$

где

$$r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|,$$

$$g(r) = \langle \delta(\mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}_j) \rangle$$

— радиальная функция распределения. В кристаллической фазе без замороженного беспорядка в пределе $r \rightarrow \infty$ имеем

$$G_T(r) \propto r^{-\eta_T},$$

где $\eta_T \leq 1/3$ [13].

Похожим образом определяется и ОКФ $G_6(r)$:

$$G_6(r) = \frac{\langle \Psi_6(\mathbf{r}) \Psi_6^*(\mathbf{0}) \rangle}{g(r)}, \quad (43)$$

где $\Psi_6(\mathbf{r})$ — локальный ориентационный параметр порядка (39). В гексатической фазе ОКФ убывает по степенному закону:

$$G_6(r) \propto r^{-\eta_6},$$

где $0 \leq \eta_6 \leq 1/4$ [13]. Гексатическая фаза теряет свою стабильность при достижении условия $\eta_6(T_i) = 1/4$.

В присутствии пиннинга нами было обнаружено [81], что огибающая ТКФ в логарифмических координатах в зависимости от расстояния имеет излом, после которого и применим критерий убывания ТКФ степенным образом с показателем, равным $\eta_T = 1/3$ для определения границы стабильности кристалла при переходе в гексатическую фазу.

Описанные выше подходы для определения сценариев и параметров плавления систем с конкретными потенциалами являются наиболее используемыми в случае проведения исследований методами компьютерного моделирования.

В качестве иллюстрации применения уравнений ренормгруппы (23) и (24) рассмотрим плавление системы мягких дисков $U(r) = \epsilon(\sigma/r)^{12}$ [189] (далее используется приведенная плотность $\rho^* = \rho\sigma^2$ и температура $T^* = T/\epsilon$ и звездочка в дальнейших выражениях опускается). Эта система, как уже упоминалось выше [170], плавится в соответствии со сценарием БК, т. е. происходит БКТ-переход из кристалла в гексатик, а затем переход первого рода из гексатика в изотропную жидкость. С помощью уравнений ренормгруппы можно определить параметры первого перехода, что и было сделано в нашей работе [189]. Мы рассматривали методом молекулярной динамики систему из 20000 частиц. Система моделировалась в ансамбле NVT (число частиц N , объ-

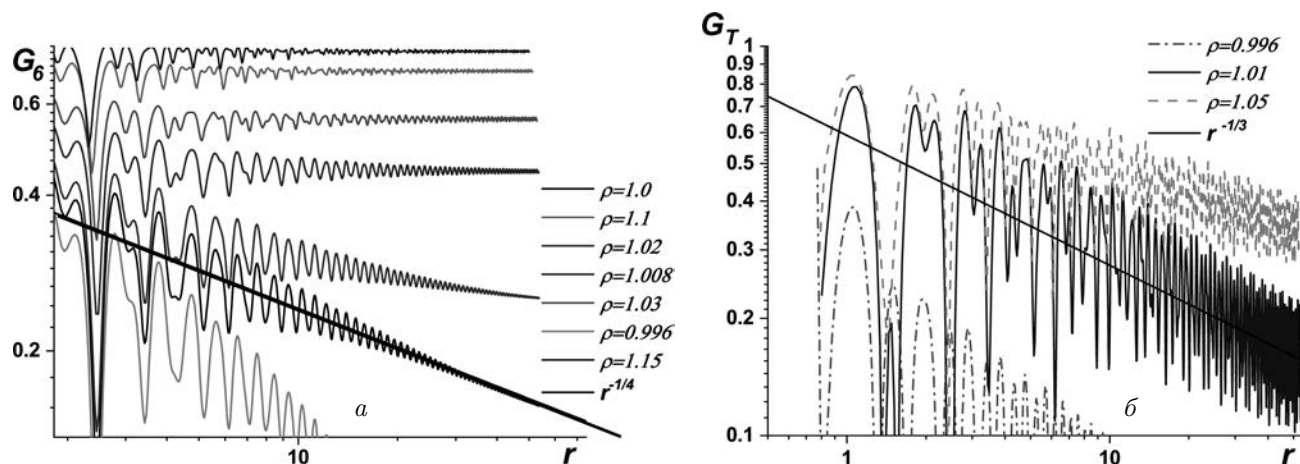


Рис. 6. Корреляционные функции трансляционного G_T и ориентационного G_6 параметров порядка [189]. а) Корреляционная функция ориентационного параметра порядка. Прямая линия соответствует условию $\eta_6 = 1/4$. б) Корреляционная функция трансляционного параметра порядка спадает по степенному закону. Прямая линия соответствует условию $\eta_T = 1/3$

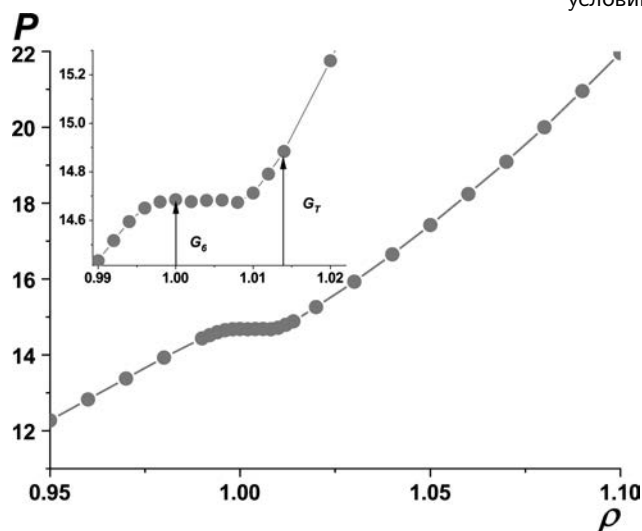


Рис. 7. Уравнение состояния рассматриваемой системы с потенциалом мягких дисков $1/r^{12}$. Стрелками указаны границы устойчивости кристаллической и гексатической фаз, полученные из анализа поведения корреляционных функций трансляционного G_T и ориентационного G_6 параметров порядка. Границы перехода гексатик–изотропная жидкость определяются из построения Максвелла для наблюдаемой петли Майера–Вуда. Представленная картина соответствует сценарию плавления БК

ем V и температура T) с использованием пакета LAMMPS [196]. С учетом скейлинговых соотношений для систем с чисто степенными потенциалами для расчета кривой фазового перехода достаточно получить параметры перехода при одной температуре $T = 1.0$. На рис. 6 представлены корреляционные функции ориентационного G_6 и трансляционного G_T параметров порядка. Видно, что при высоких плотностях ориентационная корреляционная функция не затухает, что соответствует наличию

дальнего ориентационного порядка в системе. В то же время трансляционная корреляционная функция затухает по степенному закону при всех плотностях. При низких плотностях как ориентационные, так и трансляционные корреляционные функции демонстрируют экспоненциальное затухание, т. е. наблюдается изотропная жидкость. На рис. 7 представлено уравнение состояния рассматриваемой системы. Построение Максвелла дает $\rho_l = 0.998$ для плотности изотропной жидкости при переходе жидкость–гексатическая фаза и $\rho_{lh} = 1.006$ для плотности гексатической фазы. Критическое значение показателя трансляционной корреляционной функции $\eta_T = 1/3$ достигается при $\rho_{sh} = 1.014$. Эта плотность выше, чем плотность перехода первого рода, полученная с помощью построения Максвелла для петли Майера–Вуда (рис. 7). Предел устойчивости гексатической фазы $\eta_6 = 1/4$ достигается при $\rho_h = 1.0$ и находится внутри петли Майера–Вуда. Эти плотности хорошо согласуются с приведенными в [170] величинами ($\rho_l = 0.998$, $\rho_{lh} = 1.005$, $\rho_{sh} = 1.015$). На рис. 8 представлено поведение параметров порядка (40) и (41). Заметим, что представленные на рис. 8 параметры порядка не обращаются в нуль при плотностях ниже точки соответствующего перехода, что связано с конечностью используемых при моделировании систем. Из представленных результатов видно, что плавление рассматриваемой системы происходит по сценарию БК.

Для определения параметров перехода кристалл–гексатическая фаза можно также использовать уравнения, полученные из рассмотрения поведения векторного кулоновского газа (20). Однако для использования уравнения (22) и уравнений ре-

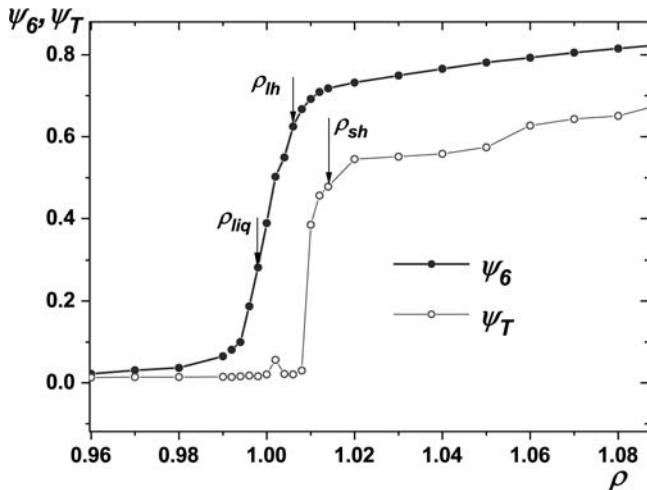


Рис. 8. Ориентационный (ψ_6) и трансляционный (ψ_T) параметры порядка (40) и (41). Стрелка ρ_{sh} указывает границу устойчивости кристаллической фазы, полученную из анализа поведения корреляционной функции трансляционного G_T параметра порядка. Границы перехода гексатик–изотропная жидкость (стрелки ρ_{lh} и ρ_{liq}) определяются из построения Максвелла для наблюдаемой петли Майера–Вуда. Представленная картина соответствует сценарию плавления БК

нормгруппы (23) и (24) необходимы начальные условия для модуля Юнга (21) и фугитивности

$$y(l=0) = \exp(-E_c/k_B T),$$

E_c — энергия ядра дислокации.

Для вычисления модуля Юнга необходимо рассчитать коэффициенты Ламэ λ и μ . Модуль сдвига μ может быть вычислен с помощью метода, предложенного в [197]. В рамках этого метода система подвергается деформации, при этом недиагональная компонента тензора напряжений P_{xy} пропорциональна тензору деформации с коэффициентом пропорциональности, равном модулю сдвига μ :

$$P_{xy} = \mu u_{xy} + O(u_{xy}^2), \quad (44)$$

где u_{xy} — тензор деформаций. Коэффициент Ламэ λ может быть получен из объемного модуля $B = (dP/d\rho)_T$:

$$B = (dP/d\rho)_T = \mu + \lambda. \quad (45)$$

Энергию ядра дислокации можно оценить из приближенного соотношения, которое определяет вероятность обнаружения связанной пары дислокаций [198–200]:

$$p_d = \frac{16\sqrt{3}\pi^2}{K^* - 8\pi} I_0\left(\frac{K^*}{8\pi}\right) e^{\frac{K^*}{8\pi}} e^{-\frac{2E_c}{k_B T}}. \quad (46)$$

Здесь I_0 — модифицированная функция Бесселя,

$$K^* = a_0^2 K / (k_B T), \quad p_d = n_{dp} / N,$$

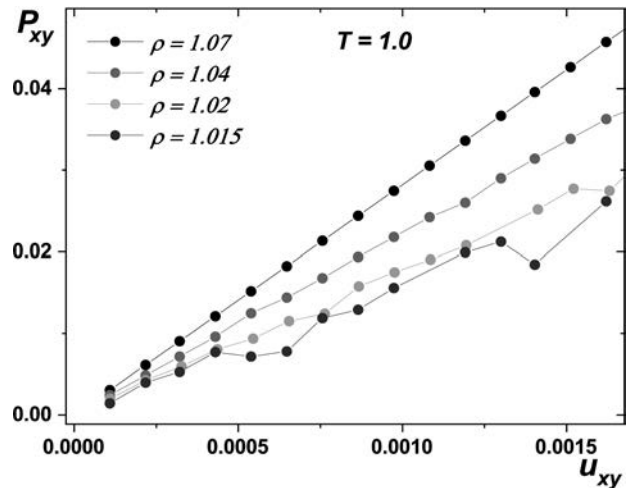


Рис. 9. Недиagonalная компонента тензора напряжений P_{xy} как функция тензора деформации u_{xy}

где n_{dp} — число дислокационных пар, N — число частиц в системе.

На рис. 9 представлено поведение недиагональной компоненты тензора напряжений как функции тензора деформации. Видно, что для сравнительно высоких плотностей зависимость с высокой точностью линейная, что объясняется тем, что при высоких плотностях имеет место хороший кристалл, который реагирует на сдвиг в соответствии с законом Гука. При понижении плотности и приближении к линии плавления линейная зависимость сохраняется только для небольших деформаций, однако этой области линейности оказывается достаточно для вычисления модуля Юнга, представленного на рис. 10. Рассчитанная с помощью данного

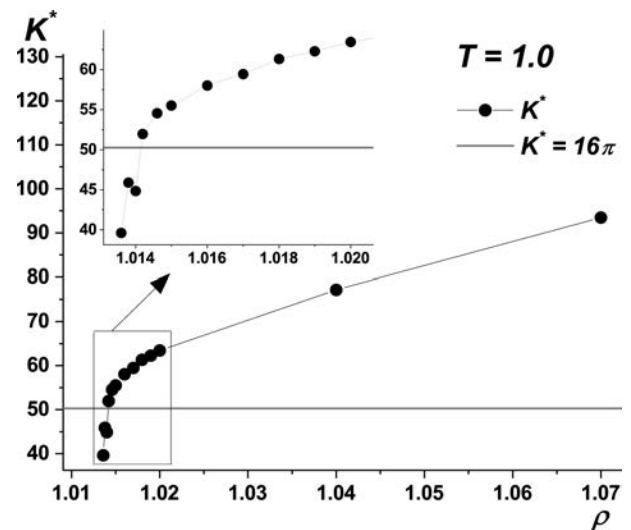


Рис. 10. Приведенный модуль Юнга $K^* = a_0^2 K / (k_B T)$ как функция плотности ρ . Горизонтальная линия соответствует равенству $K^* = 16\pi$, определяющую плотность перехода при заданной температуре (см. уравнение (22))

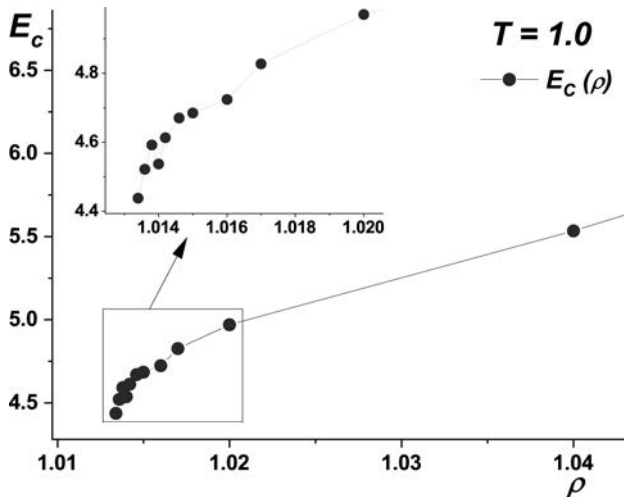


Рис. 11. Энергия ядра дислокации E_c как функция плотности ρ

модуля Юнга и уравнения (46) энергия ядра дислокации E_c как функция плотности приведена на рис. 11. Заметим, что данная энергия заметно выше обсуждавшейся в разд. 2.2 критической энергии ядра дислокации, ниже которой можно ожидать плавления системы посредством перехода первого рода. Решения ренормгрупповых уравнений (23) и (24) представлены на рис. 12. Из представленных решений видно, что переход происходит при плотности $\rho = 1.019811 \approx 1.02$. Это значение хорошо совпадает с полученной в этой же статье из рассмотрения поведения трансляционной корреляционной функции G_T величиной плотности, при которой происходит переход $\rho_{sh} = 1.014$. В работе [170] для плотности перехода приведено значение $\rho_{HS} = 1.015 \pm 0.005$. Таким образом расчет, использующий ренормгрупповые уравнения, дает достаточно надежные оценки для параметров перехода, однако этот подход более трудоемкий, нежели использование уравнения состояния и анализ поведения ориентационной и трансляционной корреляционных функций. Вместе с тем бывают ситуации, когда данный подход оказывается необходим для подтверждения результатов, полученных с помощью более простых методов [94].

Достаточно эффективным методом исследования фазовых переходов в различных системах в случае двух и трех измерений является метод, базирующийся в первую очередь на конечно-размерном анализе кумулянтов Биндера, связанных с параметром порядка и энергией [63, 68, 201–214]:

$$U_L(T, \rho) = 1 - \frac{\langle \psi_6^4 \rangle_L}{3 \langle \psi_6^2 \rangle_L^2}, \quad (47)$$

$$V_L(T, \rho) = 1 - \frac{\langle E^4 \rangle_L}{3 \langle E^2 \rangle_L^2}, \quad (48)$$

где ψ_6 — ориентационный параметр порядка, E — энергия и L — линейный размер рассматриваемой системы. В случае обычного непрерывного перехода (например, двумерной модели Изинга) кумулянты (47) и (48) демонстрируют следующее поведение: вдали от критической точки в пределе бесконечной системы $L \rightarrow \infty$ кумулянты имеют различные предельные значения выше и ниже температуры перехода. Для конечных систем кумулянт (47) имеет различную величину в зависимости от размера системы — чем меньше размер системы, тем больше отклонение. Однако в точке фазового перехода второго рода, в которой наблюдается степенное поведение корреляционной функции параметра порядка и, соответственно, масштабная инвариантность этой функции, кумулянт U_L приобретает универсальное значение U_L^* , не зависящее от размера системы [201, 202, 204]. В силу этого кумулянты U_L как функции температуры или плотности пересекаются в одной точке для разных значений L . В случае перехода первого рода было показано [213], что кумулянты U_L для различных L не пересекаются в одной точке, которую можно было бы считать точкой фазового перехода, однако расстояние между точкой пересечения и точкой перехода уменьшается в термодинамическом пределе. Под точкой перехода в данном случае понимается точка в двухфазной области, в которой фазы имеют одинаковый статистический «вес» [215, 216]. В целом, полную картину определения рода фазовых переходов и расчета критических температур можно получить, если одновременно провести тщательный анализ кумулянтов по параметру порядка и энергии. Кумулянты по энергии не только позволяют доказать наличие фазового перехода первого рода, но и дают много сопутствующей информации [203, 207–214].

В случае перехода БКТ в фазе с квазидальним порядком корреляционные функции всегда имеют степенное масштабно-инвариантное поведение (2), в силу чего кумулянты для различных размеров системы должны собираться на одну линию критических значений U_L^* . Пример подобного поведения представлен в работах [205, 206], в которых была рассмотрена ферромагнитная модель Поттса с шестью состояниями на квадратной решетке. В системе имеется интервал температур, в котором существует фаза, подобная X – Y -модели, при этом для достаточно больших размеров системы в этом температурном интервале кумулянты U_L^* оказываются на одной линии. Учитывая, что в гексатической фазе также наблюдается степенное поведение ориентационной корреляционной функции (28), представ-

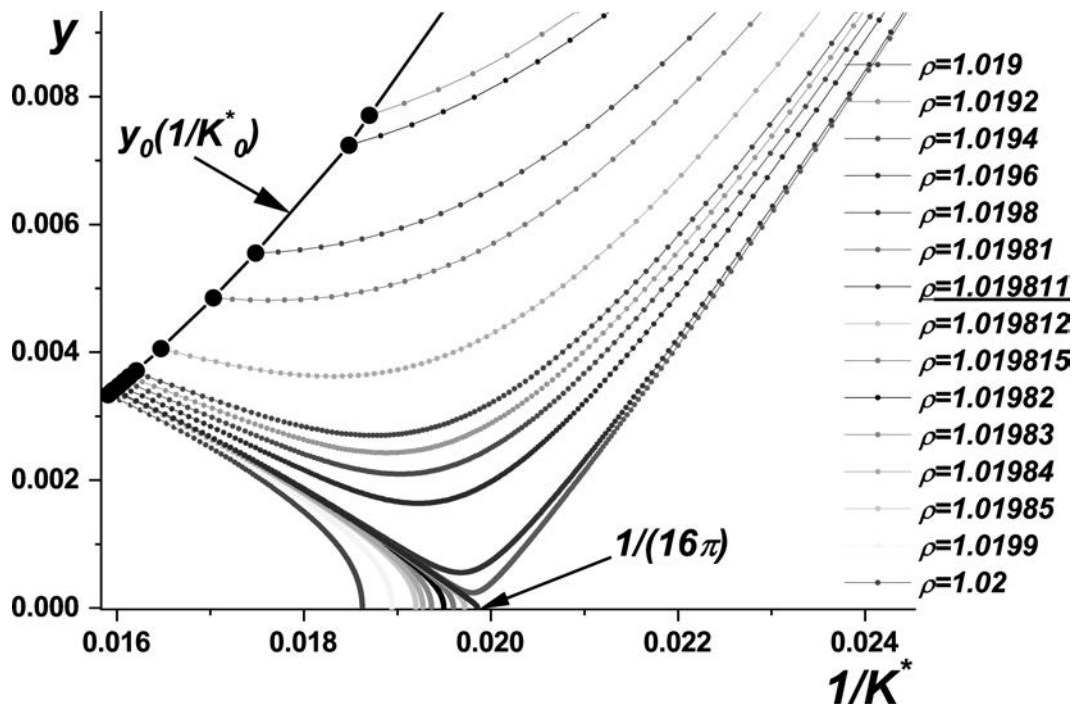


Рис. 12. Решения ренормгрупповых уравнений (23) и (24). Плотность перехода $\rho = 1.019811 \approx 1.02$

ляется естественным применить этот подход для определения границ гексатической фазы на фазовой диаграмме. При этом нужно учитывать, что «ширина» гексатической фазы довольно мала (см., например, [75, 76, 170, 189]). В работах [63, 68] была предпринята попытка исследовать с помощью метода кумулянтов возможность появления гексатической фазы при плавлении системы твердых дисков, однако полученные результаты оказались противоречивыми — в работе [63] утверждается, что система плавится посредством одного фазового перехода первого рода, в то время как в [68] авторы пришли к выводу, что система переходит из изотропной жидкости в гексатическую фазу посредством непрерывного БКТ-перехода, однако авторы не были уверены, что смогли достичь термодинамического равновесия и получить гексатическую фазу. Эти результаты находятся в очевидном противоречии с более поздними работами [75, 76], в которых рассматривались системы гораздо большего размера и проводилось очень длительное моделирование для достижения термодинамического равновесия. Заметим, что тем не менее метод кумулянтов может оказаться полезным при изучении возникновения гексатической фазы, если рассмотреть систему при наличии случайного пиннинга. Известно, что введение беспорядка приводит к довольно значительному уширению области гексатика на фазовой диаграмме [8, 81, 188, 189, 191, 192], в связи с чем при наличии

случайного беспорядка использование метода кумулянтов для определения границ гексатической фазы может оказаться достаточно эффективным, однако это пока задача для будущих исследований.

Следует также упомянуть использование модифицированного критерия Линдемана для описания плавления двумерных систем [22–24, 28, 217–219]. Знаменитый критерий плавления Линдемана [220] утверждает, что плавление трехмерного кристалла происходит, когда отношение γ квадратного корня из среднеквадратичного смещения частицы из положения равновесия $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ к межатомному расстоянию в твердом теле a достигает порогового значения ($\gamma \approx 0.1$)

$$\gamma = \frac{\sqrt{\langle u^2 \rangle}}{a} \approx 0.1. \quad (49)$$

Это самый старый и, по-видимому, наиболее широко используемый метод приблизительной оценки параметров плавления реальных и модельных систем.

Очевидно, что традиционный критерий Линдемана неприменим к двумерным кристаллам, поскольку, как уже обсуждалось в разд. 3, длинноволновые флуктуации плотности приводят к логарифмической расходимости среднеквадратичного смещения с размером системы, что характерно для квазидальнего кристаллического порядка. Достаточно успешная попытка модифицировать критерий Линдемана для описания плавления двумерных систем была предпринята в серии работ [217–219]. В ра-

ботах [217, 218] в рамках самосогласованного приближения были учтены ангармонизмы третьего и четвертого порядков для системы мягких дисков $U(r) \propto 1/r^n$ для $n = 1, \dots, 12$ и рассчитаны температуры появления неустойчивостей кристаллических решеток. Оказалось, что величина модифицированного параметра плавления

$$\gamma_{2D} = \frac{\langle (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_{i+1})^2 \rangle}{a^2},$$

где $\mathbf{u}_i$ — смещение i -го атома, практически не зависит от n . С помощью моделирования методом молекулярной динамики [219] было показано, что γ_{2D} практически не зависит от природы двумерного классического кристалла. Для двумерных дипольных кристаллов и двумерных кристаллов Леннарда-Джонса $\gamma_{2D} = 0.12$. Для двумерного электронного кристалла $\gamma_{2D} = 0.10$ [219]. При этом значения γ_{2D} различны в квантовой и классической областях [217, 218]. К сожалению, критерий Линдемана является однофазным критерием, не учитывающим термодинамику перехода, а величина γ_{2D} не связана с критерием, используемым в теории БКТХНЯ. Попытка проследить эту связь была предпринята в работах [24, 28].

5. ДВУМЕРНАЯ СИСТЕМА С n - m -ПОТЕНЦИАЛОМ

Как обсуждалось выше, для чисто отталкивательных потенциалов мягкость отталкивания кардинальным образом влияет на сценарии плавления, термодинамику и спектры возбуждений в двумерных системах. Однако, насколько нам известно, роль притяжения в сценариях плавления двумерных систем систематически не изучалась. Системы с потенциалом Леннарда-Джонса (ЛДЖ) были одними из первых, которые рассматривались с целью прояснения роли притяжения в двумерном плавлении. При этом многие опубликованные результаты по критической точке и сценарию двумерного плавления ЛДЖ-кристаллов достаточно противоречивы [110–123]. В ранних работах сообщалось о различных сценариях плавления треугольного кристалла, включая два непрерывных перехода с промежуточной гексатической фазой согласно теории БКТХНЯ [110] и один переход первого рода [110–116]. Благодаря росту вычислительных возможностей моделирование больших систем ($\geq 10^5$ частиц) привело к новым результатам по двумерному плавлению ЛДЖ-кристаллов и родственных систем. Моделирование систем с последующим анализом их уравнения состояния и дальнедействующей

асимптотики трансляционной корреляционной функции (ТКФ) (которая определяет предел устойчивости кристалла) позволило однозначно определить сценарии плавления. Например, об изменении сценария плавления сообщалось в работе [122], в которой авторы изучали двумерные системы частиц, взаимодействующих посредством обобщенного потенциала ЛДЖ с различными отталкивающими частями ($\propto 1/r^{12}$ и $\propto 1/r^{64}$). В работе было показано, что система плавится посредством фазового перехода первого рода при низких температурах и через два непрерывных БКТ-перехода (по теории БКТХНЯ) при высоких температурах. Однако система ЛДЖ при высоких температурах обычно считается близкой к системе мягких дисков $1/r^{12}$, таким образом можно ожидать, что в высокотемпературной области фазовой диаграммы плавление должно происходить в соответствии с БК-сценарием (см., однако, [123]).

В работе [117] было показано, что в двумерной ЛДЖ-системе при высоких температурах наблюдается переход первого рода гексатик–жидкость и непрерывный БКТ-переход кристалл–гексатик (БК-сценарий), в то время как при низких температурах система плавится посредством одного перехода первого рода. Результаты моделирования двумерной ЛДЖ-системы притягивающихся многоугольников [118] (квадраты, пятиугольники, и шестиугольники) показали, что при низких температурах, когда роль притяжения преобладает, все системы плавятся посредством перехода первого рода за счет подавления гексатической фазы. При высоких температурах мягкие диски плавятся в соответствии с БК-сценарием, тогда как шестиугольники и квадраты плавятся в рамках теории БКТХНЯ с промежуточными гексатической и тетрагической фазами соответственно. Сценарий плавления пентагонов не меняется с повышением температуры и является переходом первого рода.

Здесь мы рассмотрим моделирование системы с обобщенным потенциалом ЛДЖ — n - m -потенциалом (см. рис. 13) при постоянном $n = 12$ и $m = 6, 9$ и 11:

$$U_{nm}(r) = \frac{\epsilon}{n-m} \left[m \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - n \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right], \quad (50)$$

где n и m — показатели степени для отталкивающей и притягивающей частей соответственно, и σ и ϵ — масштаб длины и глубина потенциала. В дальнейшем мы используем безразмерные величины $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}/\sigma$, $T \rightarrow T/\epsilon$.

Система состояла из 20000 частиц. Моделирование проводилось методом молекулярной динамики

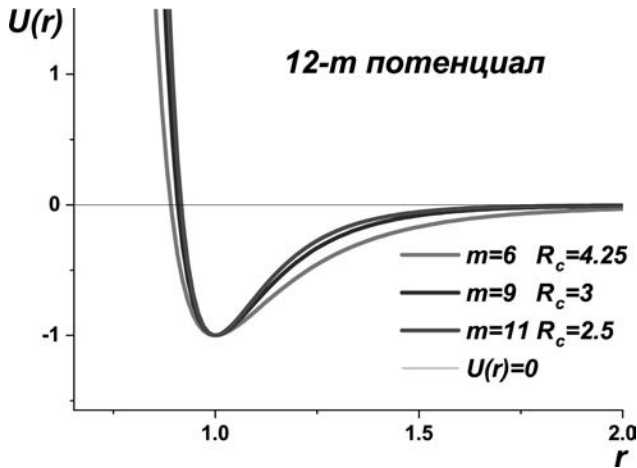


Рис. 13. n - m -потенциал при $n = 12$ и $m = 6, 9$ и 11 . R_c — радиус обрезания потенциала, используемый при моделировании

в NVT -ансамбле в широком диапазоне плотностей и температур (от $T = 0.3$ до $T = 50.0$) с использованием пакета LAMMPS [196]. Плавление кристалла в некоторых случаях исследовалось и для больших систем $N = 256^2$ и 512^2 для более точного определения границ двухфазной области.

Уравнения состояния (изотермы) для всех рассматриваемых систем вели себя сходным образом и имели особенности, которые в зависимости от температуры и плотности связаны с переходом газ-жидкость или плавлением кристалла соответственно. Это показано на рис. 14а для $m = 6$: здесь на изотерме $T = 0.45$ видна широкая петля, свойственная переходу газ-жидкость и узкая петля, связанная с плавлением кристалла, тогда как только одна петля, связанная с плавлением кристалла, видна выше критической точки для перехода газ-жидкость при $T = 1.0$. Ниже тройной точки при $T = 0.3$ имеется только одна широкая петля, соответствующая переходу газ-кристалл. Бинодали газ-жидкость были рассчитаны с помощью построения Максвелла для петель на изотермах в координатах P - V , при этом критическая температура $T_c \approx 0.51$ и температура тройной точки $T_t \approx 0.4$.

Было обнаружено, что с увеличением m (соответствующем уменьшению радиуса дальнего действия притяжения) критическая температура перехода газ-жидкость понижается, двухфазная область сужается, сдвигаясь к низким плотностям, а отношение между температурами критической и тройной точек становится близким к единице при $m = 11$ (рис. 15).

Петля Майера-Вуда наблюдалась во всех рассмотренных системах при высоких температурах, что свидетельствует о переходе первого рода. Одна-

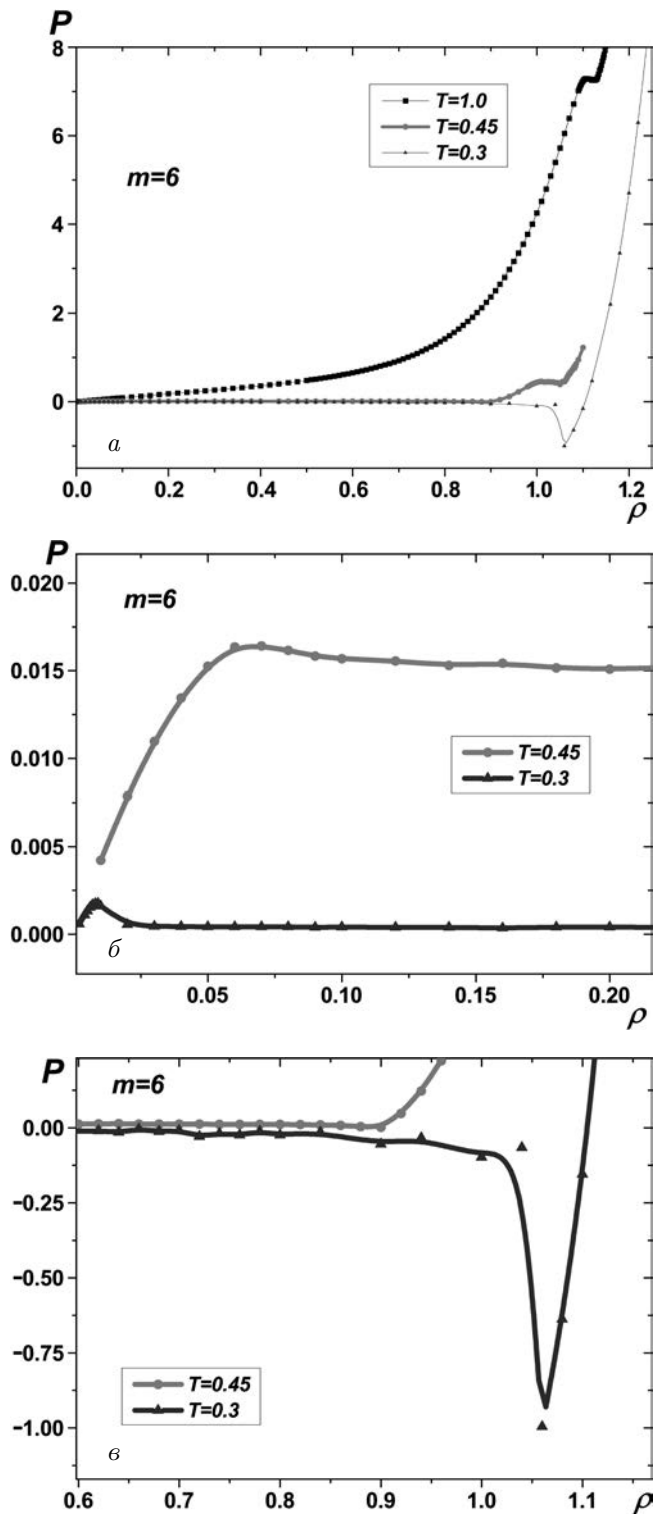


Рис. 14. Уравнение состояния для двумерной n - m -системы ($m = 6$). а) Изотермы системы с $m = 6$ ниже ($T = 0.3$) и выше ($T = 0.45$) тройной точки и выше критической точки $T = 1.0$. б) Изотерма $T = 0.45$ газ-жидкость и изотерма $T = 0.3$ газ-кристалл при низких плотностях. в) Изотерма $T = 0.45$ газ-жидкость и изотерма $T = 0.3$ газ-кристалл при высоких плотностях

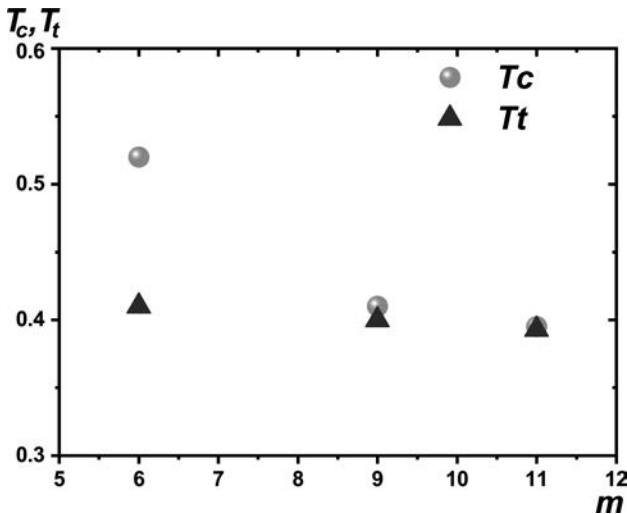


Рис. 15. Зависимости температур тройной и критической точек от показателя притяжения m

ко, чтобы определить подходящий сценарий плавления, нужно сравнить границы стабильности кристалла и гексатической фазы с границами петли Майера–Вуда. Пределы устойчивости гексатической и кристаллической фаз были получены из асимптотического поведения корреляционных функций ориентационного и трансляционного параметров порядка соответственно. Пример эволюции корреляционных функций на изотерме системы с $m = 6$ при $T = 3.0$ представлен на рис. 16б, в. На рис. 16а показано уравнение состояния при $T = 3.0$, полученное путем усреднения по 20 независимым репликам для системы с $m = 6$, состоящей из $N = 512^2$ частиц. Видна четко выраженная петля Майера–Вуда, присущая переходам первого рода. Петля очень гладкая, что позволяет определить границы двухфазной области с высокой точностью ($\rho = 1.010$ – 1.0206) с помощью правила Максвелла.

Анализируя корреляционные функции на рис. 16б и 16в, можно видеть, что петля соответствует двухфазной области гексатик–жидкость, при этом имеет место БКТ-сценарий плавления с непрерывным переходом БКТ из кристалла в гексатик и переходом первого рода из гексатика в изотропную жидкость. Гексатическая фаза становится неустойчивой при плотности $\rho_{\text{hex-liq}} = 1.014$ (рис. 16б), находящейся внутри петли. При этой плотности ориентационная корреляционная функция убывает по степенному закону с показателем $\eta_6 = 1/4$. Кристалл становится неустойчивым при плотности $\rho_{\text{sol-hex}} = 1.038$ (рис. 16в), которая выходит далеко за пределы петли Майера–Вуда. При этой плотности трансляционная корреляционная функция убывает степенным образом с показателем $\eta_T = 1/3$, что указывает на наличие квазидальнового

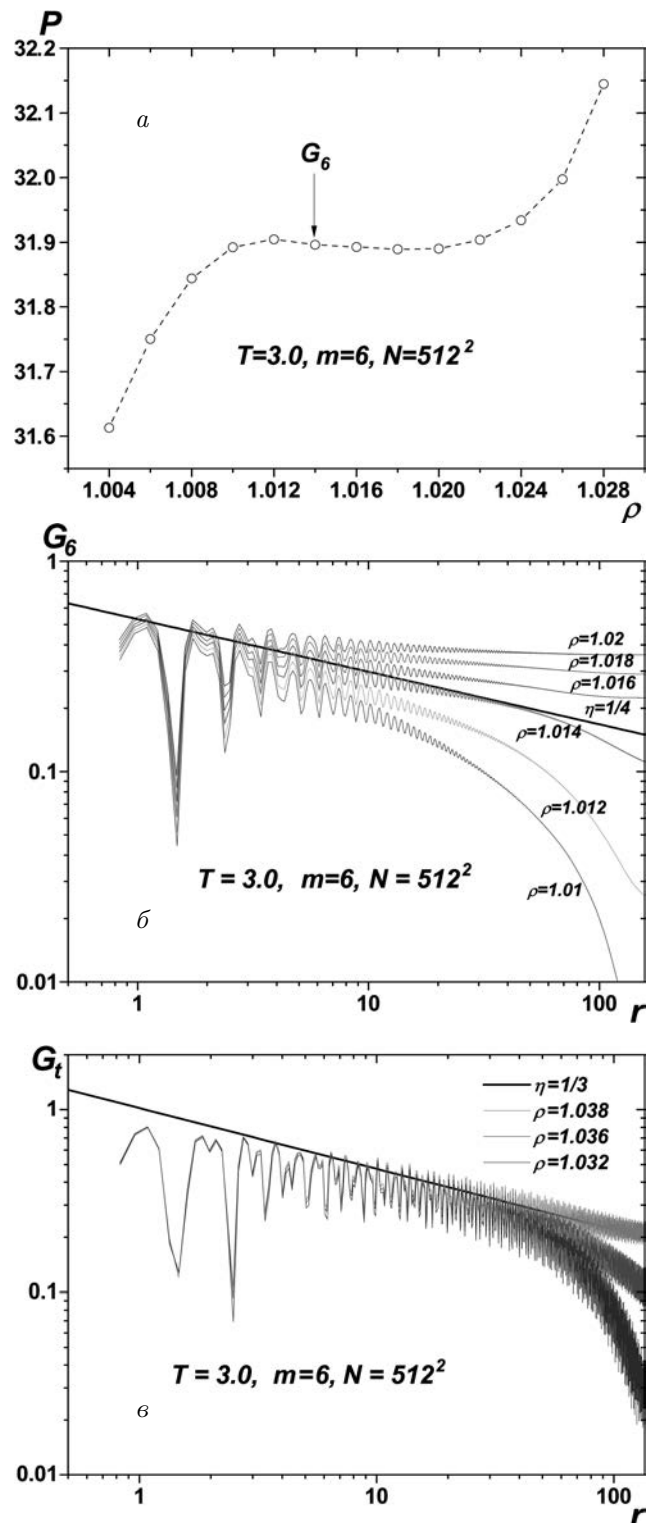


Рис. 16. Эволюция корреляционных функций на изотерме $T = 3.0$. а) Изотерма $T = 3.0$ для системы с $m = 6$, состоящей из $N = 512^2$, полученная усреднением более 20 независимых реплик. Стрелкой указан предел устойчивости G_6 гексатической фазы. б), в) Ориентационная G_6 и трансляционная G_t корреляционные функции для одной и той же системы $m = 6$ при разных плотностях

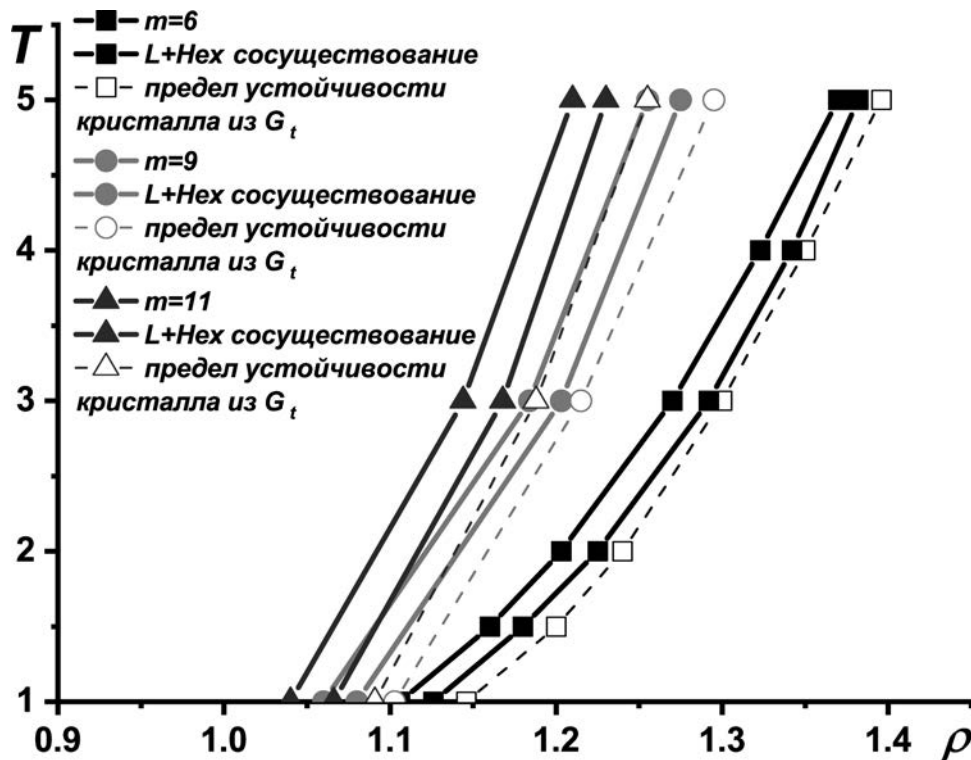


Рис. 17. БК-сценарий плавления треугольных кристаллов при высоких температурах и плотностях. Сплошные линии — границы петли Майера–Вуда, соответствующие двухфазной области гесатическая фаза — изотропная жидкость. Штриховые линии — границы перехода БКТ из кристалла в гексатическую фазу. Результаты приведены для случаев $m = 6, 9$ и 11 , как указано на рисунке

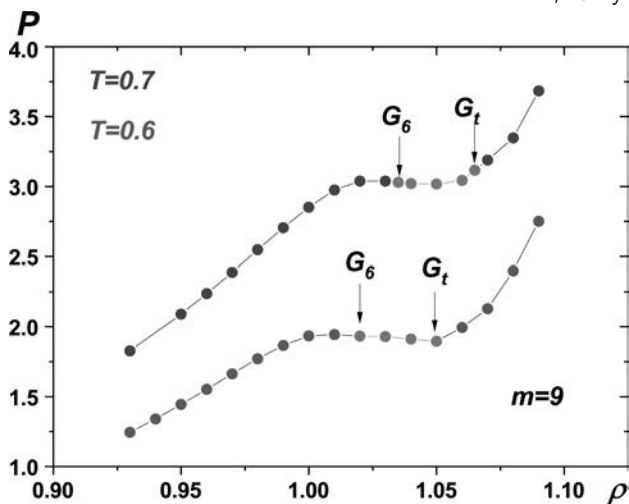


Рис. 18. Изменение сценария плавления для случая $m = 9$: Сценарий плавления меняется с перехода первого рода ($T = 0.6$) на БК-сценарий ($T = 0.7$). Стрелками показаны пределы стабильности гексатической фазы G_6 , полученные с использованием ориентационной корреляционной функции и пределы стабильности кристаллической фазы G_t , полученные с помощью трансляционной корреляционной функции, которые оказываются внутри петли при понижении температуры. Точки, расположенные в пределах стабильности гексатической фазы, окрашены в красный цвет

трансляционного порядка. Полученные результаты хорошо согласуются со сценарием плавления для мягких дисков $1/r^{12}$ (см. [117, 170, 189]), но, в отличие от [123], не демонстрирует двух непрерывных переходов БКТ в системе Леннарда-Джонса при высоких температурах.

Было обнаружено, что все исследованные нами треугольные кристаллы плавятся при высоких температурах по БК-сценарию независимо от показателя притяжения m . Линии плавления в этой области фазовой диаграммы с увеличением m смещаются в сторону малых плотностей и ведут себя подобно системе мягких дисков $1/r^{12}$, как показано на рис. 17.

Однако с понижением температуры плавления баланс влияния отталкивающей и притягивающей ветвей меняется. В результате мы наблюдали, что при низких температурах происходит изменение сценария плавления с БК на переход первого рода (без гексатической фазы) в системах с $m = 6, 9$ и 11 . Смена сценария плавления показана для двух изотерм системы с $m = 9$ на рис. 18. Температура T_m , при которой происходит изменение сценария плавления для разных m , были определены в [121]: для $m = 6$ эта температура $T_m = 0.6$; для $m = 9$ температура $T_m = 0.65$; а для $m = 11$ температура

$T_m = 0.7$. Температура изменения сценария плавления уменьшалась с уменьшением m (в сторону более мягкого и дальнего притяжения). Диапазон притяжения существенно влияет на область перехода газ–жидкость и критическую температуру T_c , а также температуру T_m , при которой происходит смена сценария плавления и возникает гексатическая фаза. Для случая $m = 3$ изменение сценария плавления происходит в метастабильной области кристалла, и, как показано в [121], приводит к очень сложной фазовой диаграмме с двумя тройными точками: так как в данном случае плавление является двухстадийным процессом, в силу правила Гиббса одна тройная точка соответствует равновесию гексатик–жидкость–газ, которой соответствует температура T_{t1} , а вторая — равновесию кристалл–гексатик–газ. Этой точке отвечает температура T_{t2} , при этом температура T_{t2} ниже температуры T_{t1} . В интервале $T_{t2} < T_{t1}$ на изотермах наблюдается непрерывный переход типа БКТ из кристалла в гексатическую фазу и переход первого рода из гексатика в газ вплоть до линии сублимации кристалл–газ, на которой происходит переход первого рода из кристалла в газ.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре обсуждаются основные современные представления о сценариях плавления двумерных систем, базирующиеся в значительной степени на теории Березинского – Костерлица – Таулеса (БКТ) [1, 4], а также различные методы компьютерного моделирования, которые используются для определения сценариев и параметров плавления. В настоящее время можно говорить о трех основных сценариях двумерного плавления. Прежде всего, это теория Березинского – Костерлица – Таулеса – Хальперина – Нельсона – Янга (БКТХНЯ) [8], в которой был предложен нестандартный по сравнению со случаем трех измерений сценарий плавления двумерных кристаллов посредством двух непрерывных переходов типа БКТ с промежуточной гексатической фазой. При этом фазовый переход первого рода также может реализоваться. Сравнительно недавно Бернардом и Краусом (БК) [75, 76] был предложен еще один сценарий плавления, в рамках которого плавление также может происходить посредством двух переходов, однако при этом переход твердое тело–гексатическая фаза происходит через непрерывный переход типа БКТ, а переход гексатическая фаза–изотропная жидкость — посредством перехода первого рода.

Физический механизм рассматриваемых переходов определяется поведением топологических дефектов — дислокаций, дисклинаций, доменных стенок, связанных с трансляционным и ориентационным параметрами порядка. В настоящее время отсутствует универсальная теория двумерного плавления, которая позволила бы однозначно определить механизм плавления двумерной системы в зависимости от вида межчастичного потенциала, что делает принципиально важным использование методов компьютерного моделирования. В обзоре описаны различные подходы, которые позволяют в рамках компьютерного моделирования определить параметры и механизм плавления двумерных систем. В частности, подробно показано, как построить фазовую диаграмму и определить тип перехода, исходя из вида уравнения состояния и асимптотического поведения корреляционных функций ориентационного и трансляционного параметров порядка, определяющих пределы устойчивости гексатической и кристаллической фаз соответственно. Нужно учитывать, что принципиально важным для определения типа перехода является наличие петель Майера–Вуда на уравнении состояния. При этом нужно учитывать, что переход БКТ является переходом бесконечного рода, поэтому, как обсуждается в обзоре, на уравнении состояния в области перехода из кристаллической фазы в гексатическую петли в принципе не могут существовать, хотя в некоторых работах (см., например, [65, 75, 76]) утверждается обратное. На наш взгляд, представленный подход является наиболее простым и эффективным для изучения плавления двумерных систем с различными потенциалами взаимодействия. В качестве примеров рассмотрены потенциалы мягких дисков $1/r^{12}$ и n - m -потенциал. Для потенциала мягких дисков также приведен расчет, базирующийся на рассмотрении ренормгрупповых уравнений, позволяющий рассчитать параметры БКТ-перехода из кристаллической в гексатическую фазу, и показано хорошее согласие с результатами, полученными из рассмотрения асимптотического поведения корреляционной функции трансляционного параметра порядка. Примеры применения описанных подходов для более сложных потенциалов можно найти в работах [8, 15, 16, 79–82, 93–96].

В последние годы появились работы, в которых рассматриваются двумерные решетки, отличающиеся от треугольной — квадратные, кагоме, додекагональный квазикристалл и т. д. (см., например, [82, 93]). К сожалению, как отмечалось выше, уравнения ренормгруппы были выведены толь-

ко для треугольной решетки. Даже для простейшей из оставшихся, квадратной, эти уравнения не были выведены. В связи с этим отсутствует точная асимптотика корреляционных функций параметров порядка, что вынуждает при анализе сценариев плавления решеток, отличных от треугольной, использовать те же показатели для асимптотик корреляционных функций ориентационного ($\eta_6 = 1/4$) и трансляционного ($\eta_T = 1/3$) параметров порядка в надежде, что полученные результаты достаточно хорошо описывают реальную ситуацию. При том можно ожидать, что показатель для ориентационной корреляционной функции останется тем же и для других симметрий, вопрос о показателе трансляционной корреляционной функции, строго говоря, остается открытым [74, 91, 93].

Вместе с тем построение микроскопической теории БКТ-перехода из кристаллической фазы в гексатическую в принципе возможно, исходя из имеющихся подходов для расчета упругих модулей (например, самосогласованного квазигармонического приближения для расчета фононных спектров [221]) и алгоритма вычисления энергии ядра дислокации [198–200], которые могут использоваться в качестве начальных условий для решения ренормгрупповых уравнений, по крайней мере, в случае треугольных решеток. Однако ситуация с построением микроскопической теории перехода из гексатической фазы в изотропную жидкость более сложная. Несмотря на то, что в этом случае нет проблем с уравнениями ренормгруппы для этого перехода, в силу отсутствия даже квазидально-трансляционного порядка в гексатической фазе и равенства нулю модуля сдвига, до сих пор нет надежных микроскопических выражений для модуля Франка и энергии ядра дисклинации, которые необходимы в качестве начальных значений для уравнений ренормгруппы.

Таким образом, адаптация теории БКТХНЯ для описания устойчивости кристаллических фаз, отличных от треугольной, а также поиск подходов для микроскопического описания параметров гамильтониана, описывающего гексатическую фазу, представляются важными и интересными задачами, ожидающими решения.

Благодарности. Авторы благодарны В. В. Бражкину и А. К. Муртазаеву за интерес к работе и полезные обсуждения различных аспектов тематики.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 19-12-00092, <https://rscf.ru/project/19-12-00092>), а так-

же с использованием оборудования центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт» (<http://cpk.nrcki.ru>) и вычислительных ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук (МСЦ РАН).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Березинский ЖЭТФ **59**, 907 (1970); V. L. Berezinskii, Sov. Phys. JETP **32**, 493 (1971).
2. В. Л. Березинский, ЖЭТФ **61**, 1144 (1971); V. L. Berezinskii, Sov. Phys. JETP **34**, 610 (1972).
3. J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, J. Phys. C: Solid State Phys. **5**, L124 (1972).
4. J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, J. Phys. C **6**, 1181 (1973).
5. J. M. Kosterlitz, J. Phys. C: Solid State Phys. **7**, 1046 (1974).
6. D. R. Nelson and J. M. Kosterlitz, Phys. Rev. Lett. **39**, 1201 (1977).
7. P. Minnhagen, Rev. Mod. Phys. **59**, 1001 (1987).
8. В. Н. Рыжов, Е. Е. Тареева, Ю. Д. Фомин, Е. Н. Циок, УФН **187**, 921 (2017); V. N. Ryzhov, E. E. Tareyeva, Y. D. Fomin and E. N. Tsiok, Phys.-Usp. **60**, 857 (2017).
9. В. Н. Рыжов, УФН **187**, 125 (2017); V. N. Ryzhov, Phys.-Usp. **60**, 114 (2017).
10. J. M. Kosterlitz, Rep. Prog. Phys. **79**, 026001 (2016).
11. *40 Years of Berezinskii-Kosterlitz-Thouless Theory*, ed. by J. V. Jose, World Scientific, Singapore (2013).
12. B. I. Halperin and D. R. Nelson, Phys. Rev. Lett. **41**, 121 (1978).
13. D. R. Nelson and B. I. Halperin, Phys. Rev. B. **19**, 2457 (1979).
14. A. P. Young, Phys. Rev. B **19**, 1855 (1979).
15. В. Н. Рыжов, Е. Е. Тареева, Ю. Д. Фомин, Е. Н. Циок, УФН **190**, 449 (2020); V. N. Ryzhov, E. E. Tareyeva, Y. D. Fomin and E. N. Tsiok, Phys.-Usp. **63**, 417 (2020).
16. V. N. Ryzhov, E. A. Gaiduk, E. E. Tareyeva, Yu. D. Fomin and E. N. Tsiok, Phys. Part. and Nuclei **51**, 786 (2020).

17. K. J. Strandburg, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 161 (1988).
18. N. Shankaraiah, S. Sengupta and G. I. Menon, *J. Chem. Phys.* **151**, 124501 (2019).
19. D. Du, M. Doxastakis, E. Hiloua and S. L. Biswal, *Soft Matter* **13**, 1548 (2017).
20. L. A. Padilla and A. Ramirez-Hernandez, *J. Phys.: Condens. Matter* **32**, 275103 (2020).
21. H. Arjun and P. Chaudhuri, *J. Phys.: Condens. Matter* **32**, 414001 (2020).
22. P. Dillmann, G. Maret and P. Keim, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 464118 (2012).
23. K. Zahn and G. Maret, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3656 (2000).
24. S. A. Khrapak, *Phys. Rev. Res.* **2**, 012040(R) (2020).
25. W. D. Pineros, M. Baldea and Th. M. Truskett, *J. Chem. Phys.* **145**, 054901 (2016).
26. Z. Krebs, A. B. Roitman, L. M. Nowack, C. Liepold, B. Lin and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **149**, 034503 (2018).
27. V. V. Hoang and N. T. Hieu, *J. Phys. Chem. C* **120**, 18340 (2016).
28. S. Khrapak, *J. Chem. Phys.* **148**, 146101 (2018).
29. H. Schmiddle, C. K. Hall, O. D. Velez and S. H. L. Klapp, *Soft Matter* **8**, 1521 (2012).
30. N. Shankaraiah, S. Sengupta and G. I. Menon, *J. Phys.: Condens. Matter* **32**, 184003 (2020).
31. J. A. Anderson, J. Antonaglia, J. A. Millan, M. Engel and S. C. Glotzer, *Phys. Rev. X* **7**, 021001 (2017).
32. L. A. Padilla, A. A. Leon-Islas, J. Funkhouser, J. C. Armas-Perez and A. Ramirez-Hernandez, *J. Chem. Phys.* **155**, 214901 (2021).
33. L. Nowack and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **151**, 244504 (2019).
34. W. D. Pineros, M. Baldea and T. M. Truskett, *J. Chem. Phys.* **145**, 054901 (2016).
35. A. Jain, J. R. Errington and T. M. Truskett, *Phys. Rev. X* **4**, 031049 (2014).
36. Y. Chen, X. Tan, H. Wang, Z. Zhang, J. M. Kosterlitz and X. S. Ling, *Phys. Rev. Lett.* **127**, 018004 (2021).
37. D. S. Cardoso, V. F. Hernandez, T. P. O. Nogueira and J. R. Bordin, *Physica A* **566**, 125628 (2021).
38. G. Campos-Villalobos, M. Dijkstra and A. Patti, *Phys. Rev. Lett.* **126**, 158001 (2021).
39. A. M. Almudallal, S. V. Buldyrev and I. Saika-Voivod, *J. Chem. Phys.* **137**, 034507 (2012).
40. S. A. Rice, *Chem. Phys. Lett.* **479**, 1 (2009).
41. P. Keim, G. Maret and H. H. von Grunberg, *Phys. Rev. E* **75**, 031402 (2007).
42. P. Keim, G. Maret, U. Herz and H. H. von Grunberg, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 215504 (2004).
43. S. Deutschlander et al., *Phys. Rev. Lett.* **111**, 098301 (2013).
44. T. Horn et al., *Phys. Rev. E* **88**, 062305 (2013).
45. J. Zanghellini, P. Keim and H. H. von Grunberg, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, S3579 (2005).
46. S. Deutschlander, A. M. Puertas, G. Maret and P. Keim, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 127801 (2014).
47. E. V. Vasilieva, O. F. Petrov and M. M. Vasiliev, *Sci. Rep.* **11**, 523 (2021).
48. O. S. Vulina and X. G. Kossa, *Phys. Lett. A* **378**, 3475 (2014).
49. X. S. Koss and O. S. Vulina, *J. Phys.: Conference Series* **653**, 012103 (2015).
50. X. Qi, Y. Chen, Y. Jin and Y.-H. Yang, *J. Korean Phys. Soc.* **49**, 1682 (2006).
51. B. J. Alder and A. W. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27**, 1208 (1957).
52. B. J. Alder and A. W. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **33**, 1439 (1960).
53. B. J. Alder and A. W. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **31**, 459 (1959).
54. B. J. Alder and A. W. Wainwright, *Phys. Rev.* **127**, 359 (1962).
55. J. A. Zollweg and G. V. Chester, *Phys. Rev. B* **46**, 11186 (1992).
56. H. Weber and D. Marx, *Europhys. Lett.* **27**, 593 (1994).
57. M. P. Allen, D. Frenkel and W. Gignac, *J. Chem. Phys.* **78**, 4206 (1983).
58. A. D. Novaco and P. A. Shea, *Phys. Rev. B* **26**, 284 (1982).
59. F. F. Abraham, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 463 (1980).
60. J. A. Barker, D. Henderson and F. F. Abraham, *Physica A* **106**, 226 (1981).
61. S. Toxvaerd, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1002 (1980).

62. J. Q. Broughton, G. H. Gilmer and J. D. Weeks, *Phys. Rev. B* **25**, 4651 (1982).
63. H. Weber, D. Marx and K. Binder, *Phys. Rev. B* **51**, 14636 (1995).
64. C. H. Mak, *Phys. Rev. E* **73**, 065104 (2006).
65. J. J. Alonso and J. F. Fernandez, *Phys. Rev. E* **59**, 2659 (1999).
66. J. Lee and K. J. Strandburg, *Phys. Rev. B* **46**, 11190 (1992).
67. J. F. Fernandez, J. J. Alonso and J. Stankiewicz, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3477 (1995).
68. K. Binder, S. Sengupta and P. Nielaba, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2323 (2002).
69. W. Qi, A. P. Gantapara and M. Dijkstra, *Soft Matter* **10**, 5449 (2014).
70. J. Russo and N. B. Wilding, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 115702 (2017).
71. A. L. Thorneywork, J. L. Abbott, D. G. A. L. Aarts and R. P. A. T. Dullens, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 158001 (2017).
72. P. S. Ruiz, Q.-L. Lei and R. Ni, *Commun. Phys.* **2**, 70 (2019).
73. X. Xu and S. A. Rice, *Phys. Rev. E* **78**, 011602 (2008).
74. D. Abutbul and D. Podolsky, *Phys. Rev. Lett.* **128**, 255501 (2022).
75. E. P. Bernard and W. Krauth, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 155704 (2011).
76. M. Engel, J. A. Anderson, S. C. Glotzer, M. Isobe, E. P. Bernard and W. Krauth, *Phys. Rev. E* **87**, 042134 (2013).
77. J. Lee and J. M. Kosterlitz, *Phys. Rev. B* **43**, 3265 (1991).
78. D. E. Dudalov, Yu. D. Fomin, E. N. Tsiok and V. N. Ryzhov, *J. Phys.: Conference Series* **510**, 012016 (2014).
79. D. E. Dudalov, Yu. D. Fomin, E. N. Tsiok and V. N. Ryzhov, *J. Chem. Phys.* **141**, 18C522 (2014).
80. D. E. Dudalov, Yu. D. Fomin, E. N. Tsiok and V. N. Ryzhov, *Soft Matter* **10**, 4966 (2014).
81. E. N. Tsiok, D. E. Dudalov, Yu. D. Fomin and V. N. Ryzhov, *Phys. Rev. E* **92**, 032110 (2015).
82. N. P. Kryuchkov, S. O. Yurchenko, Yu. D. Fomin, E. N. Tsiok and V. N. Ryzhov, *Soft Matter* **14**, 2152 (2018).
83. Y. D. Fomin, E. N. Tsiok and V. N. Ryzhov, *Physica A* **527**, 121401 (2019).
84. A. Mendoza-Coto, V. Mattiello, R. Cenci, N. Defenu and L. Nicolao, *arXiv:2209.02802v1* (2022).
85. S. Prestipino, F. Saija and P. V. Giaquinta, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 235701 (2011).
86. S. Prestipino and F. Saija, *J. Chem. Phys.* **141**, 184502 (2014).
87. Yu. D. Fomin, V. N. Ryzhov and N. V. Gribova, *Phys. Rev. E* **81**, 061201 (2010).
88. J. C. Pamies, A. Cacciuto and D. Frenkel, *J. Chem. Phys.* **131**, 044514 (2009).
89. B. K. Mandal and P. Mishra, *Mol. Phys.* **118**, e1706774 (2020).
90. W. L. Miller and A. Cacciuto, *Soft Matter* **7**, 7552 (2011).
91. M. Zu, J. Liu, H. Tong and N. Xu, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 085702 (2016).
92. T. Terao, *J. Chem. Phys.* **139**, 134501 (2013).
93. Yu. D. Fomin, E. A. Gaiduk, E. N. Tsiok and V. N. Ryzhov, *Molecular Phys.* **116**, 3258 (2018).
94. E. N. Tsiok, Yu. D. Fomin, E. A. Gaiduk and V. N. Ryzhov, *Phys. Rev. E* **103**, 062612 (2021).
95. E. N. Tsiok, E. A. Gaiduk, Yu. D. Fomin and V. N. Ryzhov, *Soft Matter* **16**, 3962 (2020).
96. E. A. Gaiduk, Y. D. Fomin, E. N. Tsiok and V. N. Ryzhov, *Phys. Rev. E* **106**, 024602 (2022).
97. I. Roy, S. Dutta, A. N. R. Choudhury, S. Basistha, I. Maccari, S. Mandal, J. Jesudasan, V. Bagwe, C. Castellani, L. Benfatto and P. Raychaudhuri, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 047001 (2019).
98. M. Franz and S. Teitel, *Phys. Rev. B* **51**, 6551 (1995).
99. В. Н. Рыжов, Е. Е. Тареева, *ЖЭТФ* **108**, 2044 (1995); V. N. Ryzhov and E. E. Tareyeva, *JETP* **81**, 1115 (1995).
100. S. C. Ganguli, H. Singh, I. Roy, V. Bagwe, D. Bala, A. Thamizhavel and P. Raychaudhuri, *Phys. Rev. B* **93**, 144503 (2016).
101. I. Guillamon, H. Suderow, A. Fernandez-Pacheco, J. Sese, R. Cordoba, J. M. De Teresa, M. R. Ibarra and S. Vieira, *Nature Phys.* **5**, 651 (2009).
102. M. Gabay and A. Kapitulnik, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2138 (1993).

103. M. A. Altvater, N. Tilak, S. Rao, G. Li, C.-J. Won, S.-W. Cheong and E. Y. Andrei, *Nano Lett.* **21**, 6132 (2021).
104. D. A. Garanin and E. M. Chudnovsky, *Phys. Rev. B* **107**, 014419 (2023).
105. P. Huang, T. Schonenberger, M. Cantoni, L. Heinen, A. Magrez, A. Rosch, F. Carbone and H. M. Ronnow, *Nature Nanotechnol.* **15**, 761 (2020).
106. A. R. C. McCray, Y. Li, R. Basnet, K. Pandey, J. Hu, J. Phelan, X. Ma, A. K. Petford-Long and C. Phatak, *Nano Lett.* **22**, 7804 (2022).
107. J. Zubeltzu, F. Corsetti, M. V. Fernandez-Serra and E. Artacho, *Phys. Rev. E* **93**, 062137 (2016).
108. V. Kapil, C. Schran, A. Zen, J. Chen, C. J. Pickard and A. Michaelides, *Nature* **609**, 512 (2022).
109. T. Mithun, S. C. Ganguli, P. Raychaudhuri and B. Dey, *Europhys. Lett.* **123**, 20004 (2018).
110. D. Frenkel and J. P. McTague, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1632 (1979).
111. S. Toxvaerd, *J. Chem. Phys.* **69**, 4750 (1978).
112. F. F. Abraham, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 463 (1980).
113. J. M. Phillips, L. W. Bruch and R. D. Murphy, *J. Chem. Phys.* **75**, 5097 (1981).
114. A. F. Bakker, C. Bruin and H. J. Hilhorst, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 449 (1984).
115. K. J. Strandburg, J. A. Zollweg and G. V. Chester, *Phys. Rev. B* **30**, 2755 (1984).
116. A. Hajibabaei and K. S. Kim, *Phys. Rev. E* **99**, 022145 (2019).
117. Y.-W. Li and M. P. Ciamarra, *Phys. Rev. E* **102**, 062101 (2020).
118. Y.-W. Li and M. P. Ciamarra, *Phys. Rev. Lett.* **124**, 218002 (2020).
119. H. Zhang, S. Peng, L. Mao, X. Zhou, J. Liang, C. Wan, J. Zheng and X. Ju, *Phys. Rev. E* **89**, 062410 (2014).
120. K. Wierschem and E. Manousakis, *Phys. Rev. B* **83**, 214108 (2011).
121. E. N. Tsiok, Y. D. Fomin, E. A. Gaiduk, E. E. Tareyeva, V. N. Ryzhov, P. A. Libet, N. A. Dmitryuk, N. P. Kryuchkov and S. O. Yurchenko, *J. Chem. Phys.* **156**, 114703 (2022).
122. A. Hajibabaei and K. S. Kim, *Phys. Rev. E* **99**, 022145 (2019).
123. S. S. Khali, D. Chakraborty and D. Chaudhuri, *Soft Matter* **17**, 3473 (2021).
124. А. З. Паташинский, В. Л. Покровский *Флуктуационная теория фазовых переходов*, Наука, Москва (1982); A. Z. Patashinskii, V. L. Pokrovskii *Fluctuation Theory of Phase Transitions* Pergamon Press, Oxford (1979).
125. A. P. Young, *J. Phys. C* **11**, L453 (1978).
126. J. M. Kosterlitz, *J. Phys. C* **7**, 1046 (1974).
127. T. Ohta, *Prog. Theor. Phys.* **60**, 968 (1978).
128. P. B. Wiegman, *J. Phys. C* **11**, 1583 (1978).
129. D. J. Amit, Y. Y. Goldschmidt and G. Grinstein, *J. Phys. A* **13**, 585 (1980).
130. P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press (1995).
131. I. Herbut, *A modern approach to critical phenomena*, Cambridge University Press (2007).
132. D. R. Nelson and J. M. Kosterlitz, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1201 (1977).
133. V. Ambegaokar, B. I. Halperin, D. R. Nelson and E. D. Siggia, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 576 (1978).
134. B. A. Huberman, R. J. Myerson and S. Doniach, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 780 (1978).
135. D. J. Bishop and J. D. Reppy, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1727 (1978).
136. I. Rudnik, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1454 (1978).
137. J. G. Dash, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1178 (1978).
138. S. Tung, G. Lamporesi, D. Lobser, L. Xia and E. A. Cornell, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 230408 (2010).
139. C.-L. Huang, X. Zhang, N. Gemelke and C. Chin, *Nature* **470**, 236 (2011).
140. P. Clade, C. Ryu, A. Ramanathan, K. Helmerson and W. D. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 170401 (2009).
141. S. P. Rath, T. Yefsah, K. J. Gunter, M. M. Cheneau, R. Desbuquois, M. Holzmann, W. Krauth and J. Dalibard, *Phys. Rev. A* **82**, 013609 (2010).
142. M. R. Beasley, J. E. Mooij and T. P. Orlando, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1165 (1979).
143. J. Pearl, *Appl. Phys. Lett.* **5**, 65 (1964).
144. D. Y. Irz, V. N. Ryzhov and E. E. Tareyeva, *Phys. Lett. A* **207**, 374 (1995).

145. V. N. Ryzhov and E. E. Tareyeva, *Phys. Rev. B* **48**, 12907 (1993).
146. V. N. Ryzhov and E. E. Tareyeva, *Phys. Rev. B* **49**, 6162 (1994).
147. D. Y. Irz, V. N. Ryzhov and E. E. Tareyeva, *Phys. Rev. B* **54**, 3051 (1996).
148. В. Н. РЫЖОВ, Е. Е. Тареева, *ТМФ* **96**, 425 (1993).
149. Д. Ю. Ирз, В. Н. РЫЖОВ, Е. Е. Тареева, *ТМФ* **104**, 337 (1995).
150. Д. Ю. Ирз, В. Н. РЫЖОВ, Е. Е. Тареева, *ТМФ* **107**, 100 (1996).
151. J. M. Hsu and A. Kapitulnik, *Phys. Rev. B* **45**, 4819 (1992).
152. I. Guillaumon, R. Cordoba, J. Sese et al. *Nature Phys.* **10**, 851 (2014).
153. A. F. Hebard and A. T. Fiory, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1603 (1983).
154. P. G. Baity, Xiaoyan Shi, Zhenzhong Shi, L. Benfatto and Dragana Popovic, *Phys. Rev. B* **93**, 024519 (2016).
155. L. Benfatto, C. Castellani and T. Giamarchi, *Phys. Rev. B* **77**, 100506(R) (2008).
156. Yen-Hsiang Lin, J. Nelson and A. M. Goldman, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 017002 (2012).
157. F. Leoni and G. Franzese, *J. Chem. Phys.* **141**, 174501 (2014).
158. S. A. Rice, *Chem. Phys. Lett.* **479**, 1 (2009).
159. Z. Krebs, A. B. Roitman, L. M. Nowack, C. Liepold, B. Lin and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **149**, 034503 (2018).
160. E. N. Tsiok, Yu. D. Fomin and V. N. Ryzhov, *Physica A* **550**, 124521 (2020).
161. L. A. Padilla and A. Ramirez-Hernandez, *J. Phys.: Condensed Matter* **32**, 275103 (2020).
162. D. S. Cardoso, V. F. Hernandez, P. T. O. Nogueira and J. R. Bordin, *Physica A* **566**, 125628 (2021).
163. F. Martelli, H.-Y. Ko, C. Calero and G. Franzese, *Front. Phys.* **13**, 136801 (2018).
164. A. Jain, J. R. Errington and Th. M. Truskett, *Phys. Rev. X* **4**, 031049 (2014).
165. E. Marcotte, F. H. Stillinger and S. Torquato, *J. Chem. Phys.* **134**, 164105 (2011).
166. W. D. Pineros, M. Baldea and T. M. Truskett, *J. Chem. Phys.* **145**, 054901 (2016).
167. M. Engel and H.-R. Trebin, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 225505 (2007).
168. T. Dotera, T. Oshiro and P. Ziherl, *Nature* **506**, 208 (2014).
169. H. Pattabhiraman and M. Dijkstra, *J. Chem. Phys.* **146**, 114901 (2017).
170. S. C. Kapfer and W. Krauth, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 035702 (2015).
171. S. T. Chui, *Phys. Rev. B* **28**, 178 (1983).
172. K. J. Strandburg, *Phys. Rev. B* **34**, 3536 (1986).
173. В. Н. РЫЖОВ, *ЖЭТФ* **100**, 1627 (1991); V. N. Ryzhov, *Sov. Phys. JETP* **73**, 899 (1991).
174. В. Н. РЫЖОВ, *ТМФ* **88**, 449 (1991); V. N. Ryzhov, *Theor. Math. Phys.* **88**, 990 (1991).
175. V. N. Ryzhov and E. E. Tareyeva, *Phys. Lett. A* **75**, 88 (1979).
176. В. Н. РЫЖОВ, Е. Е. Тареева, *ТМФ* **48**, 416 (1981); V. N. Ryzhov and E. E. Tareyeva, *Theor. Math. Phys.* **48**, 835 (1981).
177. V. N. Ryzhov and E. E. Tareyeva, *Phys. Rev. B* **51**, 8789 (1995).
178. V. N. Ryzhov and E. E. Tareyeva, *Physica A* **314**, 396 (2002).
179. E. S. Chumakov, Y. D. Fomin, E. L. Shangina, E. E. Tareyeva, E. N. Tsiok and V. N. Ryzhov, *Physica A* **432**, 279 (2015).
180. В. Н. РЫЖОВ, Е. Е. Тареева, *ТМФ* **200**, 147 (2019); V. N. Ryzhov and E. E. Tareyeva, *Theor. Math. Phys.* **200**, 1053 (2019).
181. В. Н. РЫЖОВ, *ТМФ* **55**, 128 (1983); V. N. Ryzhov, *Theor. Math. Phys.* **55**, 399 (1983).
182. Л. М. Помирчи, В. Н. РЫЖОВ, Е. Е. Тареева, *ТМФ* **130**, 119 (2002); L. M. Pomirchi, V. N. Ryzhov and E. E. Tareyeva, *Theor. Math. Phys.* **130**, 101 (2002).
183. V. N. Ryzhov and E. E. Tareyeva, *Physica A* **314**, 396 (2002).
184. E. P. Bernard, W. Krauth and D. B. Wilson, *Phys. Rev. E* **80**, 056704 (2009).
185. W. Qi, A. P. Gantapara and M. Dijkstra, *Soft Matter* **10**, 5449 (2014).
186. W. K. Qi, S. M. Qin, X. Y. Zhao and Chen Yong, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 245102 (2008).
187. W. Qi and M. Dijkstra, *Soft Matter* **11**, 2852 (2015).

188. E. N. Tsiok, Y. D. Fomin and V. N. Ryzhov, *Physica A* **490**, 819 (2018).
189. E. A. Gaiduk, Y. D. Fomin, E. N. Tsiok and V. N. Ryzhov, *Molecular Phys.* **117**, 2910 (2019).
190. J. E. Mayer and W. W. Wood, *J. Chem. Phys.* **42**, 4268 (1965).
191. D. R. Nelson, *Phys. Rev. B* **27**, 2902 (1983).
192. S. Sachdev and D. R. Nelson, *J. Phys. C* **17**, 5473 (1984).
193. А. Б. Дзюбенко, Ю. Е. Лозовик, *ЖЭТФ* **102**, 284 (1992); A. B. Dzyubenko and Y. E. Lozovik, *Sov. Phys. JETP* **75**, 149 (1992).
194. M. Cha and H. A. Fertig, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4867 (1995).
195. S. Herrera-Velarde and H. H. von Grunberg, *Soft Matter* **5**, 391 (2009).
196. <http://lammps.sandia.gov/>; S. Plimpton, *J. Comp. Phys.* **117**, 1 (1995).
197. J. Q. Broughton, G. H. Gilmer and J. D. Weeks, *Phys. Rev. B* **25**, 4651 (1982).
198. S. Sengupta, P. Nielaba and K. Binder, *Phys. Rev. E* **61**, 6294 (2000).
199. S. Sengupta, P. Nielaba, M. Rao and K. Binder, *Phys. Rev. E* **61**, 1072 (2000).
200. D. S. Fisher, B. I. Halperin and R. Morf, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **20**, 4692 (1979).
201. K. Binder, *Z. Physik B* **43**, 119 (1981).
202. K. Binder, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 693 (1981).
203. M. S. S. Challa, D. P. Landau and K. Binder, *Phys. Rev. B* **34**, 1841 (1986).
204. K. Binder, *Ferroelectrics* **73**, 43 (1987).
205. M. S. S. Challa and D. P. Landau, *Phys. Rev. B* **33**, 437 (1986).
206. E. Rastelli, S. Regina and A. Tassi, *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276**, 997 (2004).
207. A. K. Murtazaev and A. B. Babaev, *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 3870 (2012).
208. А. Б. Бабаев, М. А. Магомедов, А. К. Муртазаев, Ф. А. Кассан-Оглы, А. И. Прошкин, *ЖЭТФ* **149**, 357 (2016).
209. A. K. Murtazaev and A. B. Babaev, *Mater. Lett.* **258**, 126771 (2020).
210. K. S. Murtazaev, A. K. Murtazaev, M. K. Ramazanov, M. A. Magomedov and A. A. Murtazaeva, *Low Temp. Phys.* **47**, 515 (2021).
211. A. K. Murtazaev, D. R. Kurbanova and M. K. Ramazanov, *Physica A* **545**, 123548 (2020).
212. А. К. Муртазаев, А. Б. Бабаев, *ЖЭТФ* **159**, 1041 (2021).
213. K. Vollmayr, J. D. Reger, M. Scheucher and K. Binder, *Z. Phys. B* **91**, 113 (1993).
214. K. Eichhorn and K. Binder, *Journal of Physics: Condensed Matter* **8**, 5209 (1996).
215. C. Borgs and R. Kotecky, *J. Stat. Phys.* **61**, 79 (1990).
216. C. Borgs and R. Kotecky, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1738 (1992).
217. Yu. E. Lozovik and V. M. Farztdinov, *Sol. State Commun.* **54**, 725 (1985).
218. Y. E. Lozovik, V. M. Farztdinov, B. Abdullaev and S. A. Kuchеров, *Phys. Lett. A* **112**, 61 (1985).
219. V. Bedanov, G. Gadiyak and Y. E. Lozovik, *Phys. Lett. A* **109**, 289 (1985).
220. F. Lindemann, *Z. Phys.* **11**, 609 (1910).
221. P. M. Platzman and H. Fukuyama, *Phys. Rev. B* **10**, 3150 (1974).

Главный редактор *А. И. СМЕРНОВ*

Редколлегия:

д-р физ.-мат. наук С. О. АЛЕКСЕЕВ, канд. физ.-мат. наук Ю. С. БАРАШ,
д-р физ.-мат. наук И. Г. ЗУБАРЕВ,
д-р физ.-мат. наук Е. И. КАЦ (зам. гл. редактора, представительство ЖЭТФ во Франции),
д-р физ.-мат. наук В. П. КРАЙНОВ, д-р физ.-мат. наук А. С. МЕЛЬНИКОВ
д-р физ.-мат. наук М. С. ПШИРКОВ акад. М. В. САДОВСКИЙ,
канд. физ.-мат. наук С. С. СОСИН, член-корр. РАН С. В. ТРОИЦКИЙ (зам. гл. редактора),
д-р физ.-мат. наук А. В. ФИЛИППОВ, член-корр. РАН И. А. ФОМИН (зам. гл. редактора),

Редакционный совет:

член-корр. РАН В. В. ЛЕБЕДЕВ, д-р физ.-мат. наук В. С. ПОПОВ

Зав. редакцией Н. Г. Церевитинова
Редакторы: Л. Б. Кульчицкая, Т. Г. Орехова, Т. Н. Смирнова