



ЖУРНАЛ
БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ФИЗИКА

JOURNAL
OF THE BELARUSIAN STATE UNIVERSITY

PHYSICS

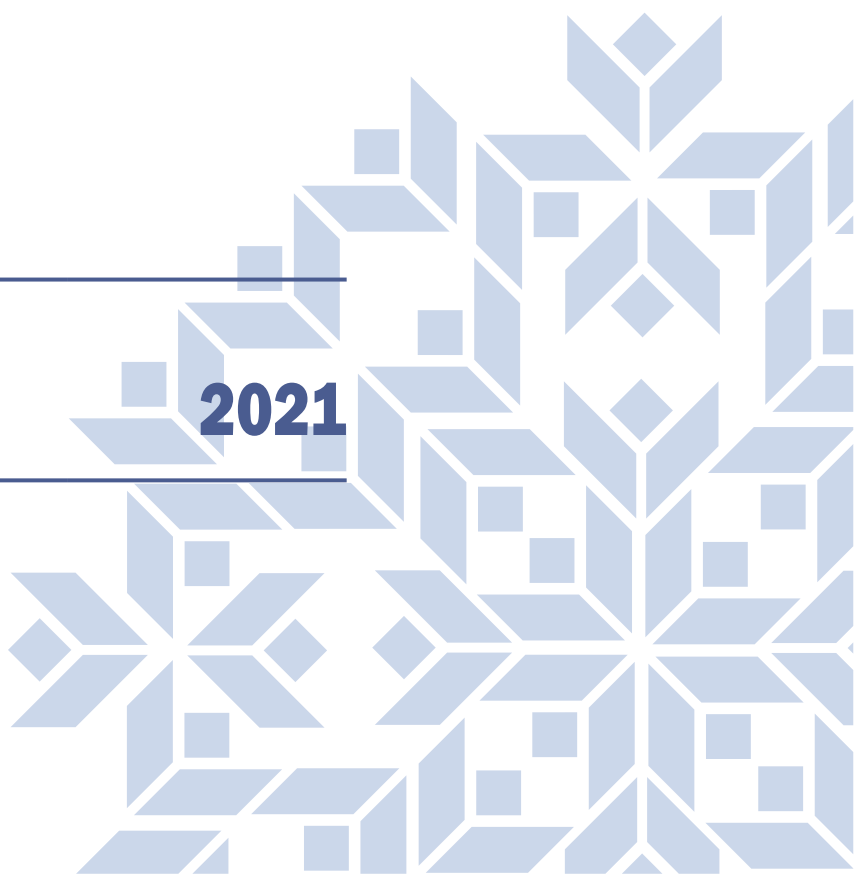
Издается с января 1969 г.
(до 2017 г. – под названием «Вестник БГУ.
Серия 1, Физика. Математика. Информатика»)

Выходит три раза в год

2

2021

МИНСК
БГУ



РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

- Главный редактор** АНИЩИК В. М. – доктор физико-математических наук, профессор; профессор кафедры физики твердого тела физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
E-mail: anishchik@bsu.by
- Заместитель главного редактора** ВОРОПАЙ Е. С. – доктор физико-математических наук, профессор; профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
E-mail: voropay@bsu.by
- Ответственный секретарь** КАБАНОВА О. С. – кандидат физико-математических наук; научный сотрудник лаборатории нелинейной оптики и спектроскопии кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
E-mail: kabanovaos@bsu.by
- Бондаренко Г. Г.** Московский институт электроники и математики Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики», Москва, Россия.
- Воеводин В. Н.** Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий Национальной академии наук Украины, Харьков, Украина.
- Жуковский П. В.** Люблинский технический университет, Люблин, Польша.
- Кислицин С. Б.** Институт ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан, Алма-Ата, Казахстан.
- Козлов С. А.** Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия.
- Кучинский П. В.** НИУ «Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко» Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
- Максименко С. А.** НИУ «Институт ядерных проблем» Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
- Малый С. В.** Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
- Маскевич С. А.** Международный государственный экологический институт им. А. Д. Сахарова Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
- Машлан М.** Оломоуцкий университет им. Палацкого, Оломоуц, Чехия.
- Патрин А. А.** Кошалинский технический университет, Кошалин, Польша.
- Погребняк А. Д.** Сумский государственный университет, Сумы, Украина.
- Рамакришна** Университет Шри Венкатесвара, Тирупати, Индия.
- Редди К. Т.**
- Ремнев Г. Е.** Томский политехнический университет, Томск, Россия.
- Толстик А. Л.** Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
- Туроверов К. К.** Институт цитологии Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия.
- Чалов В. Н.** Имперский колледж Лондона, Лондон, Великобритания.
- Шандаров С. М.** Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, Россия.
- Хайнцманн Р.** Институт физической химии Йенского университета, Йена, Германия.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

- Ануфрик С. С.** Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь.
- Гусев О. К.** Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь.
- Казак Н. С.** Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
- Килин С. Я.** Национальная академия наук Беларуси, Минск, Беларусь.
- Кононов В. А.** СП «ЛОТИС ТИИ», Минск, Беларусь.
- Маляревич А. М.** Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь.
- Пенязьков О. Г.** Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
- Пилипенко В. А.** Государственный центр «Белмикрoанализ» филиала НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл» – управляющей компании холдинга «Интеграл», Минск, Беларусь.
- Плехов В. А.** Брестский государственный университет им. А. С. Пушкина, Брест, Беларусь.
- Семченко И. В.** Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины, Гомель, Беларусь.
- Федосюк В. М.** ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь.
- Шкадаревич А. П.** Научно-производственное унитарное предприятие «Научно-технический центр “ЛЭМТ” БелОМО», Минск, Беларусь.

EDITORIAL BOARD

- | | |
|-------------------------------|---|
| Editor-in-chief | ANISHCHIK V. M. , doctor of science (physics and mathematics), full professor; professor at the department of solid-state physics, faculty of physics, Belarusian State University, Minsk, Belarus.
E-mail: anishchik@bsu.by |
| Deputy editor-in-chief | VOROPAY E. S. , doctor of science (physics and mathematics), full professor; professor at the department of laser physics and spectroscopy, faculty of physics, Belarusian State University, Minsk, Belarus.
E-mail: voropay@bsu.by |
| Executive secretary | KABANOVA O. S. , PhD (physics and mathematics); researcher at the laboratory of nonlinear optics and spectroscopy, department of laser physics and spectroscopy, faculty of physics, Belarusian State University, Minsk, Belarus.
E-mail: kabanovaos@bsu.by |
-
- | | |
|--------------------------------|---|
| Bondarenko G. G. | Moscow Institute of Electronics and Mathematics of the National Research University «Higher School of Economics», Moscow, Russia. |
| Voevodin V. N. | Institute of Solid State Physics, Materials Science and Technologies, National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, Ukraine. |
| Zhukowski P. V. | Lublin University of Technology, Lublin, Poland. |
| Kislitsin S. B. | Institute of Nuclear Physics of the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan. |
| Kozlov S. A. | Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia. |
| Kuchinski P. V. | A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus. |
| Maksimenko S. A. | Institute for Nuclear Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus. |
| Maly S. V. | Belarusian State University, Minsk, Belarus. |
| Maskevich S. A. | International Sakharov Environmental Institute of the Belarusian State University, Minsk, Belarus. |
| Maslan M. | Palacký University, Olomouc, Czech Republic. |
| Patryn A. A. | Politechnika Koszalińska, Koszalin, Poland. |
| Pogrebnjak A. D. | Sumy State University, Sumy, Ukraine. |
| Ramakrishna Reddy K. T. | Sri Venkateswara University, Tirupati, India. |
| Remnev G. E. | Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia. |
| Tolstik A. L. | Belarusian State University, Minsk, Belarus. |
| Turoverov K. K. | Institute of Cytology, Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia. |
| Chalov V. N. | Imperial College London, London, United Kingdom. |
| Shandarov S. M. | Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, Russia. |
| Heintzmann R. | Institute of Physical Chemistry of the Jena University, Jena, Germany. |

EDITORIAL COUNCIL

- | | |
|---------------------------|---|
| Anufrik S. S. | Yanka Kupala State University of Grodno, Grodno, Belarus. |
| Gusev O. K. | Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus. |
| Kazak N. S. | B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus. |
| Kilin S. Y. | National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus. |
| Kononov V. A. | «LOTIS TII», Minsk, Belarus. |
| Malyarevich A. M. | Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus. |
| Penyazkov O. G. | A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus. |
| Pilipenko V. A. | JSC «Integral», Minsk, Belarus. |
| Pletyukhov V. A. | Brest State University named after A. S. Pushkin, Brest, Belarus. |
| Semchenko I. V. | Francisk Scorina Gomel State University, Gomel, Belarus. |
| Fedosyuk V. M. | SSPA «Scientific and Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus», Minsk, Belarus. |
| Shkadarevich A. P. | Unitary Enterprise «STC “LEMT” of the BelOMO», Minsk, Belarus. |

УДК 535.371/547.681:547.458.68

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АНИОННОГО ПРОИЗВОДНОГО ТИОФЛАВИНА Т

А. А. МАСКЕВИЧ¹⁾

¹⁾Гродненский государственный университет им. Янки Купалы,
ул. Ожешко, 22, 230023, г. Гродно, Беларусь

Исследуются спектральные свойства нового бензтиазолового красителя – производного тиюфлавина Т – 3-сульфопропил-5-метокси-2-[3-(3,5-диэтил-2-бензотиазолидене)-1-пропиенил]-бензотиазолия (Th-C11). Квантово-химические расчеты показали, что молекула в основном состоянии имеет плоскую структуру. В возбужденном состоянии молекулы минимуму энергии соответствует скрученная конформация, при которой ароматические фрагменты молекулы расположены ортогонально. Поскольку скрученное состояние является нефлуоресцирующим, то переход в него (торсионная релаксация) есть тушающий процесс. Краситель Th-C11 демонстрирует свойства флуоресцентного молекулярного ротора. В результате экспериментальных исследований установлено, что торсионная релаксация фрагментов молекулы – основной процесс, определяющий сильную зависимость квантового выхода и длительности затухания флуоресценции от вязкости растворителя. Характерной особенностью данного красителя является чувствительность параметров флуоресценции – квантового выхода, длительности затухания и положения спектра не только к вязкости, но и к полярности среды. Показано, что положение спектров поглощения и флуоресценции, зависящее от полярности и вязкости растворителя, обусловлено результатом проявления процессов торсионной и сольватной релаксаций хромофора и молекул растворителя.

Ключевые слова: производные тиюфлавина Т; квантово-химические расчеты; молекулярные роторы; амилоидные фибриллы.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь (государственная программа научных исследований «Фотоника и электроника для инноваций», задание 1.5). Автор выражает благодарность доценту Белорусского государственного университета А. А. Луговскому за синтез нового красителя Th-C11, а также доценту Гродненского государственного университета имени Я. Купалы А. В. Лавышу за проведение квантово-химических расчетов нового соединения.

Образец цитирования:

Маскевич АА. Флуоресцентные свойства анионного производного тиюфлавина Т. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2021;2:4–14.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-2-4-14>

For citation:

Maskevich AA. Fluorescent properties anionic derivative of thioflavin T. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2021;2:4–14. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-2-4-14>

Автор:

Александр Александрович Маскевич – доктор физико-математических наук, доцент; заведующий кафедрой общей физики физико-технического факультета.

Author:

Alexander A. Maskevich, doctor of science (physics and mathematics), docent; head of the department of general physics, physico-technical faculty.
amaskevich@grsu.by

FLUORESCENT PROPERTIES ANIONIC
DERIVATIVE OF THIOFLAVIN TA. A. MASKEVICH^a^aYanka Kupala State University of Grodno, 22 Ažėška Street, Hrodna 230023, Belarus

We have investigated the spectral properties of a new benzothiazole dye – a thioflavin T derivative – 3-sulfopropyl-5-methoxy-2-[3-(3,5-diethyl-2-benzothiazolidene)-1-propienyl]-benzothiazolium (Th-C11). Based on quantum-chemical calculations, it is shown that the molecule in the ground state has a flat structure. In an excited state, the minimum energy corresponds to a twisted conformation, in which the aromatic fragments are arranged orthogonally. Since the twisted state is non-fluorescent, the transition to this state (torsion relaxation) is a quenching process. Th-C11 dye exhibits the properties of a fluorescent molecular rotor. As a result of experimental studies, it was found that torsion relaxation of molecular fragments is the main process that determines the strong dependence of the quantum yield and the duration of fluorescence decay on the viscosity of the solvent. A characteristic feature of this dye is the sensitivity of the fluorescence parameters – the quantum yield, the decay duration and the position of the spectrum not only to the viscosity, but also to the polarity of the medium. The paper also explains the dependence of the position of the absorption and fluorescence spectra on the polarity and viscosity of the solvent as a result of the manifestation of the processes of torsion and solvation relaxation of the chromophore and solvent molecules.

Keywords: derivatives of thioflavin T; quantum-chemical calculations; fluorescent molecular rotor; amyloid fibrils.

Acknowledgements. This research was supported by Ministry of Education of Belarus (state program of scientific researches «Photonics and electronics for innovation», task 1.5). The author is grateful to associate professor of the Belarusian State University A. A. Lugovskiy for the synthesis of the new dye Th-C11, as well as associate professor at the Yanka Kupala State University of Grodno A. V. Lavysch for carrying out quantum-chemical calculations of the new compound.

Введение

Флуоресцентные молекулярные зонды широко используются в биофизических исследованиях. Одними из таких зондов являются молекулярные роторы (МР), у которых после поглощения кванта света происходит изменение конформации молекулы путем поворота одного фрагмента относительно второго, сопровождаемое внутримолекулярным переносом заряда (*twisted intramolecular charge transfer*, TICT) [1–3]. Внутримолекулярное вращение в значительной мере обусловлено растворителем. Особенностью МР является сильная зависимость квантового выхода и длительности затухания флуоресценции от вязкости или жесткости, а в некоторых случаях и полярности микроокружения. По этой причине подобные красители считаются удобными сенсорами (зондами) для определения вязкости растворов [4].

МР широко используются для исследования процессов агрегации белков. Известно, что образование и накопление упорядоченных белковых агрегатов, амилоидных фибрилл (АФ), приводят к ряду тяжелых заболеваний, таких как нейродегенеративные заболевания Альцгеймера и Паркинсона, катаракта, злокачественная миелома, прионные болезни и др. [5].

«Золотым» для исследования и детекции АФ является флуоресцентный зонд тиюфлавин Т (ThT), образующий с АФ интенсивно флуоресцирующий комплекс [6; 7], в этом случае квантовый выход его флуоресценции увеличивается почти на три порядка [8; 9]. При наличии в растворе белков в нативном или денатурированном состоянии интенсивность свечения возрастает не более чем на один порядок [10; 11]. Благодаря уникальным флуоресцентным свойствам ThT служит прекрасным средством для диагностики возникновения АФ в условиях *in vitro*. Тем не менее использовать краситель *in vivo* затруднительно. Дело в том, что спектры поглощения и флуоресценции красителя расположены в сине-зеленой области спектра, где поглощение и рассеяние биологического материала являются существенными. В связи с этим синтез и исследование новых красителей, проявляющих свойства молекулярных роторов и флуоресцирующих в длинноволновой (красной) области спектра, представляются актуальными задачами.

К одному из таких красителей относится новый бензтиазоловый краситель – производное тиюфлавина Т – 3-сульфопропил-5-метокси-2-[3-(3,5-диэтил-2-бензотиазолидене)-1-пропиенил]-бензотиазолий (Th-C11). Ранее были изучены спектры поглощения красителя в растворителях различной полярности [12]. Установлено, что в воде уже при концентрации более 1 мкмоль/л имеет место агрегация молекул с получением димеров и более сложных структур. Внесение в раствор катионного полиэлектролита – полиаллиламина – усиливает процесс его агрегации и способствует образованию различных форм агрегатов. На основании этого был сделан вывод о том, что данный краситель, в отличие от других производных тиюфлавина Т, при нейтральных значениях pH в водных растворах существует в виде аниона.



В настоящей работе исследованы особенности поглощения и флуоресценции нового красителя в растворителях различной полярности и вязкости. Показано, что он проявляет свойства сольватохромного молекулярного ротора, т. е. его спектральные свойства зависят не только от вязкости, но и от полярности растворителя.

Материалы и методы исследования

Спектры поглощения растворов регистрировали с помощью спектрофотометра Specord 200 PC (*Carl Zeiss*, Германия), а спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции – посредством спектрофлуориметра CM 2203 («Солар», Беларусь). Математическая обработка полученных спектров производилась с использованием пакетов *PeakFit 4.12* и *Origin 7.5*.

Измерение длительности затухания свечения производили на импульсном флуорометре [13] с применением метода времякоррелированного счета одиночных фотонов [14]. Для возбуждения флуоресценции использовали излучение импульсного лазерного диода (*PicoQuant*, Германия) с длиной волны 467 нм, длительностью 70 пс и частотой следования импульсов 10 МГц. Система регистрации включала в себя фотоприемный блок PMA-182, а также устройство для времякоррелированного счета одиночных фотонов TimeHarp 200 (*PicoQuant*, Германия). Временное разрешение импульсного флуорометра составляет 60 пс [12]. Анализ кинетики затухания с учетом длительности возбуждающих импульсов и функции отклика системы регистрации выполняли с помощью программного обеспечения, разработанного в Гродненском государственном университете имени Янки Купалы [15; 16].

Функцию $f(t)$, представленную суммой экспонент $f(t) = \sum_{i=1}^n \alpha_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}$, использовали для анализа кривых затухания флуоресценции. Среднюю длительность затухания флуоресценции определяли на осно-

вании соотношения $\langle \tau \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n \alpha_i \tau_i^2}{\sum_{i=1}^n \alpha_i \tau_i}$, где α_i – предэкспоненциальный множитель (амплитуда); τ_i – длитель-

ность i -й компоненты затухания флуоресценции.

Квантово-химические расчеты соединения Th-C11 выполнялись с применением трехпараметрического гибридного функционала Бекке – Ли – Янга – Парра (B3LYP), основанного на теории функционала плотности, и базисного набора функций 6-31G(d, p). Вычисления проводились для молекулы Th-C11 в газовой фазе. Оптимизация геометрии производилась для соединения в основном (S_0) и возбужденном (S_1) состояниях.

Препараты. Бензтиазоловый краситель Th-C11 синтезирован доцентом кафедры лазерной физики и спектроскопии БГУ А. А. Луговским. Чистота и гомогенность препарата проверялись методом масс-хроматографии. Для приготовления растворов использовались растворители (*Sigma-Aldrich*, США) без дополнительной очистки.

Амилоидные фибриллы готовили из инсулина быка (*Sigma*, США). Инсулин инкубировали в 20 % уксусной кислоте с добавлением 100 ммоль/л NaCl (pH 2,0) при температуре 37 °C и постоянном перемешивании в течение 24 ч. Концентрация белка в растворе составляла 2 мг/мл.

Результаты и их обсуждение

Квантово-химические расчеты показали, что конформация молекулы в основном определяется торсионным углом ϕ (рис. 1, а). Зависимость энергии основного состояния от значения угла ϕ (рис. 2) имеет два максимума: $\phi_1 = 100^\circ$ и $\phi_2 = 270^\circ$. Минимуму энергии молекулы соответствуют торсионные углы $\phi_1 = 0^\circ$ и $\phi_2 = 175^\circ$. Это означает, что в основном состоянии молекула имеет практически плоскую конформацию.

Минимуму энергии молекулы в возбужденном состоянии отвечает конформация, при которой ароматические фрагменты расположены в перпендикулярных плоскостях (см. рис. 1, б). Переход в такое состояние сопровождается внутримолекулярным переносом заряда. В связи с этим в возбужденном состоянии фрагменты молекулы красителя будут испытывать торсионный поворот (торсионную релаксацию), переходя в скрученное состояние (ТИСТ-состояние). Как известно, для тиофлавина Т и его производных подобное состояние является нефлуоресцирующим [17–19]. Флуоресценция возможна только из нерелаксированного (*locally excitation*, LE) состояния. Для таких соединений переход в нефлуоресцирующее ТИСТ-состояние является основным тушащим процессом. В вязких растворах и при встраивании в структуру полимера торсионное вращение фрагментов молекулы в значительной степени блокируется, что приводит к возрастанию квантовой флуоресценции.

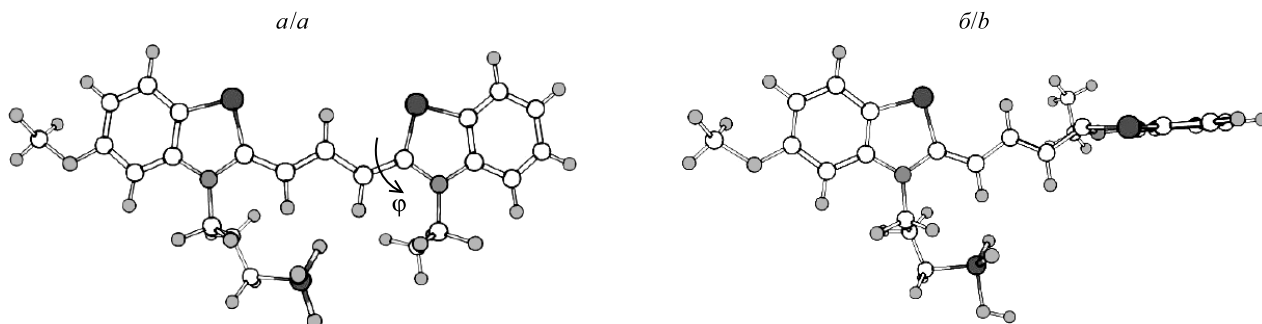


Рис. 1. Конформация Th-C11 в основном (а) и возбужденном франк-кондоновском (б) состояниях

Fig. 1. Th-C11 conformation in the ground (a) and excited Franck-Condon (b) states

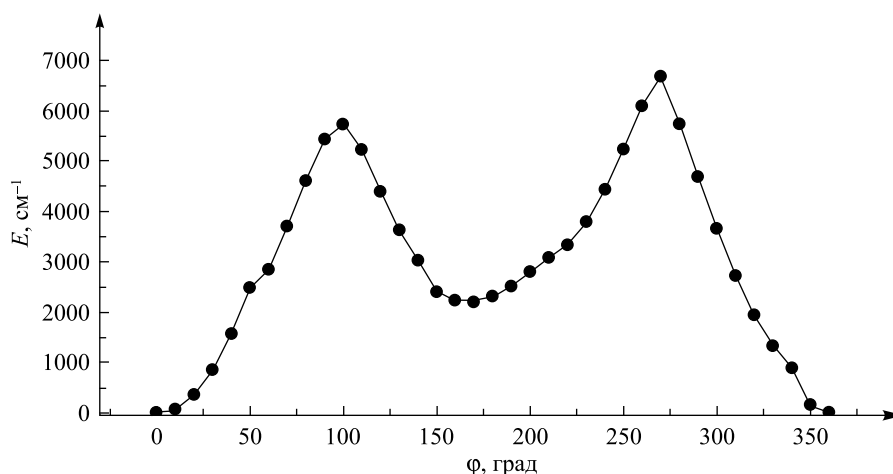


Рис. 2. Зависимость энергии основного состояния соединения Th-C11 от угла φ

Fig. 2. Dependence of Th-C11 energies in the ground state upon φ angle

Как известно, квантовый выход флуоресценции зависит от соотношения константы скорости излучательного (радиационного) перехода k_r и суммы констант скоростей всех остальных процессов, приводящих к безызлучательной дезактивации возбужденного состояния $\sum k_{\text{инт}}$:

$$q = \frac{k_r}{k_r + \sum k_{\text{инт}}} \quad (1)$$

Интеркомбинационная конверсия в триплетное состояние часто является основным путем безызлучательной дезактивации молекул красителей. Однако проведенные нами исследования не выявили фосфоресценции спиртовых растворов Th-C11 в замороженных растворах при температуре 77 К. В таком случае мы можем принять, что, как и для других бензтиазоловых производных, $\sum k_{\text{инт}} \approx k_\phi$, где k_ϕ – константа скорости внутренней конверсии, обусловленной поворотом ароматических фрагментов молекулы друг относительно друга в возбужденном состоянии.

Ранее нами было показано [17; 20], что для ThT и его бензтиазоловых производных высота барьера внутреннего вращения является незначительной и константа скорости торсионной релаксации определяется вязкостью растворителя и гидродинамическими свойствами фрагментов молекулы. Время торсионной релаксации в соответствии с соотношением Дебая – Стокса – Эйнштейна представлено формулой

$$\tau_\phi = \frac{4\pi a^3 \eta}{3k_B T}, \quad (2)$$

где a – гидродинамический радиус фрагмента молекулы; k_B – постоянная Больцмана; η – вязкость; T – температура раствора. Поскольку константа скорости излучательного перехода не зависит от вязкости и температуры, то $k_\phi = \frac{1}{\tau_\phi} \sim \frac{T}{\eta}$ и из (1) и (2) следует соотношение



$$\frac{1}{q} - 1 \sim \frac{T}{\eta}. \quad (3)$$

Для экспериментальной проверки предположения о том, что торсионная релаксация является главным тушащим процессом, изучена зависимость спектров и квантового выхода флуоресценции 97 % глициринового раствора красителя от температуры (рис. 3).

Как видно из рис. 4, зависимость $\frac{1}{q} - 1$ от $\frac{T}{\eta}$ линейная. Это означает, что изменение квантового выхода в изученном интервале температур однозначно определяется соотношением $\frac{T}{\eta}$ в соответствии с рассматриваемым механизмом тушения флуоресценции красителя.

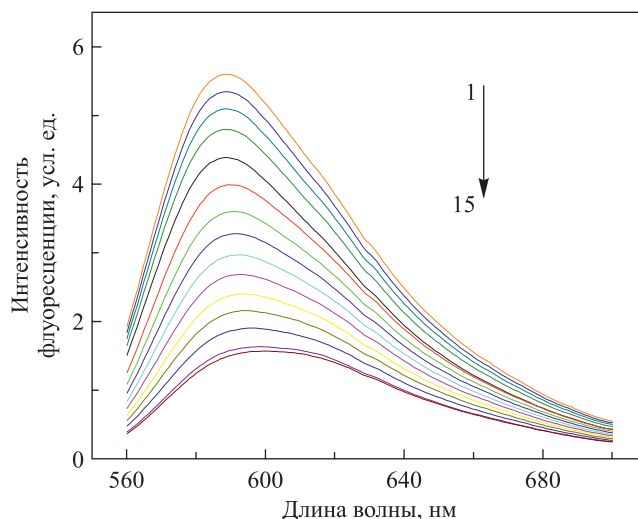


Рис. 3. Спектры флуоресценции Th-C11 в 97 % глицерине при температуре раствора 15–50 °C (сверху вниз, через 2,5 °C)

Fig. 3. Fluorescence spectra of Th-C11 in 97 % glycerol at a solution temperature of 15–50 °C (from top to bottom, after 2.5 °C)

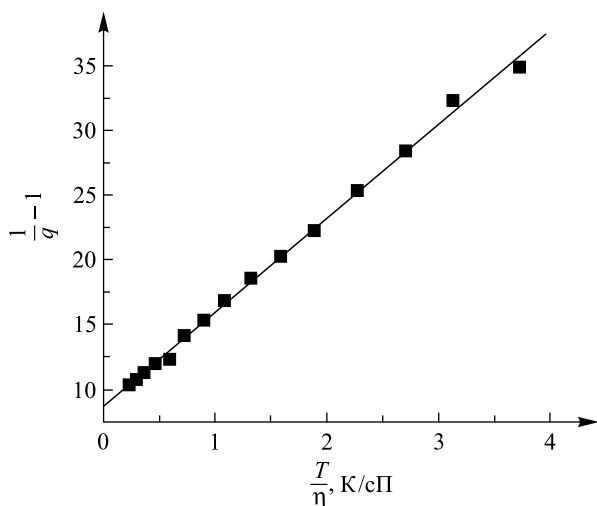


Рис. 4. Зависимость величины $\frac{1}{q} - 1$ от $\frac{T}{\eta}$ для Th-C11 в 97 % глицерине

Fig. 4. Dependence of the $\frac{1}{q} - 1$ vs $\frac{T}{\eta}$ for Th-C11 in 97 % glycerol

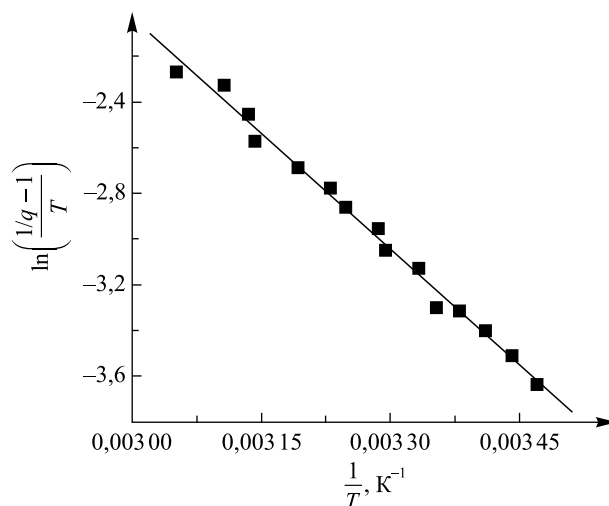


Рис. 5. Зависимость величины $\ln\left(\frac{1/q - 1}{T}\right)$ от $\frac{1}{T}$ для Th-C11 в 97 % глицерине ($E_a = 2,6 \cdot 10^3 \pm 1,2 \cdot 10^2$ (см⁻¹))

Fig. 5. Dependence of the $\ln\left(\frac{1/q - 1}{T}\right)$ vs $\frac{1}{T}$ for Th-C11 in 97 % glycerol ($E_a = 2,6 \cdot 10^3 \pm 1,2 \cdot 10^2$ (см⁻¹))



Зависимость вязкости растворителя от температуры может быть представлена следующим выражением [21]:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_0} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (4)$$

где E_a – энергия активации вязкого течения растворителя. На основании (3) и (4) можно записать $\frac{1}{q} - 1 \sim T \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)$, или $\ln\left(\frac{1/q - 1}{T}\right) \sim \left(\frac{E_a}{k_B T}\right)$. Как видно из рис. 5, зависимость $\ln\left(\frac{1/q - 1}{T}\right)$ от $\frac{1}{T}$ является линейной. Энергия активации, определенная по углу наклона зависимости, составляет $(2,6 \cdot 10^3 \pm 1,2 \cdot 10^2) \text{ см}^{-1}$, что значительно меньше энергии активации вязкого течения 100 % глицерина ($4,7 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$) [22]. Различие полученных и известных значений E_a может быть вызвано тем, что в настоящей работе использовался 97 % глицерин, а в [22] приводятся данные для 99 % глицерина. Полученный результат служит подтверждением того, что торсионная релаксация фрагментов молекулы Th-C11, а значит, и изменение квантового выхода флуоресценции определяются не энергией активации поворота фрагментов, а вязкостью растворителя. Квантово-химические расчеты зависимости энергии LE-состояния от торсионного угла ϕ , выполненные для ряда бензтиазоловых производных тиюфлавина Т, указывают на отсутствие энергетического барьера внутреннего вращения.

Спектральные свойства Th-C11 в различных растворителях
Spectral properties of Th-C11 in various solvents

№ п/п	Растворитель	Квантовый выход, q	λ_{max}^* , нм	$\lambda_{\text{max}}^{**}$, нм	$\langle \tau \rangle$, пс
1	H ₂ O	0,008	555	611	<60
2	Этанол	0,010	560	613	<60
3	1,4-Диоксан	0,025	577	594	200
4	Глицерин (98 %)	0,077	562	590	700
5	H ₂ O + АФ (0,1 мг/мл)	0,150	585	597	1500

Примечание. * – поглощение; ** – флуоресценция.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что квантовый выход флуоресценции Th-C11, как и других производных тиюфлавина Т, зависит от соотношения констант k_r и k_ϕ . В маловязких растворителях $k_\phi \gg k_r$. Квантовый выход флуоресценции красителя низкий (см. таблицу). В вязких растворителях и при встраивании красителя в структуру АФ происходит значительное или полное ограничение торсионного вращения фрагментов молекулы. Это приводит к увеличению квантового выхода его флуоресценции.

Влияние полярности растворителя на спектральные свойства Th-C11

На рис. 6 приведены спектры поглощения Th-C11 в растворителях различной полярности и показаны спектры поглощения красителя в водных растворах при добавлении АФ. Переход от малополярного диоксана к полярному растворителю – воде – приводит к гипсохромному смещению длинноволновой полосы, составляющему приблизительно 22 нм.

Как известно, на спектрально-флуоресцентные свойства полярных молекул наиболее существенное влияние оказывают диполь-дипольные (ориентационные) взаимодействия. Диполь-дипольная релаксация связана с поворотом молекул хромофора и растворителя и требует некоторого времени, значительно большего, чем время перехода из основного состояния в возбужденное. Поэтому стабилизация основного состояния S_0 в полярном растворителе является более значительной, чем возбужденного S_1 (рис. 7, а), и энергия электронного перехода из состояния S_0 в S_1 увеличивается, а длина волны перехода уменьшается. Это приводит к коротковолновому сдвигу спектров поглощения в полярных растворителях. Энергия стабилизации основного состояния зависит от полярности, но не зависит от вязкости растворителя, поэтому спектры поглощения красителя в полярных растворителях (вода, спирты, глицерин) имеют коротковолновое положение (см. рис. 6 и таблицу).

В отличие от спектров поглощения положение максимума спектра испускания оказалось значительно менее чувствительным к полярности растворителя. Действительно, переход от водного раствора к малополярному диоксану сопровождается коротковолновым сдвигом спектра, составляющим всего



16 нм, в то время как смещение спектра поглощения равняется 22 нм. Для объяснения этого рассмотрим фотофизические процессы в возбужденном состоянии молекулы Th-C11. После поглощения кванта света молекулы Th-C11 переходят в неравновесное франк-кондоновское состояние, откуда после колебательной релаксации совершается переход в неравновесное LE-состояние (см. рис. 7, *a* – *в*, обозначено как S_1). Вероятность последующих переходов зависит от вязкости и полярности микроокружения, в котором находятся молекулы. Рассмотрим наиболее важные случаи.

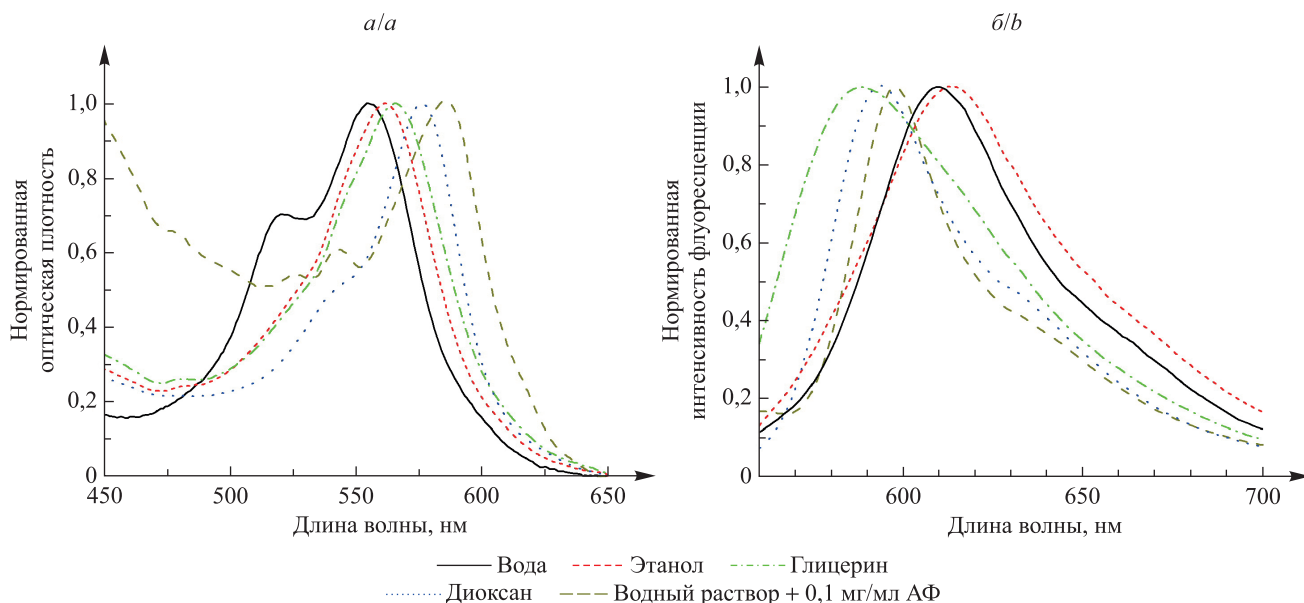


Рис. 6. Нормированные спектры поглощения (*a*) и флуоресценции (*б*) Th-C11 с концентрацией $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л в различных растворителях

Fig. 6. Normalised absorption (*a*) and fluorescence (*b*) spectra of Th-C11 of concentration $5 \cdot 10^{-6}$ mol/L in various solvents

Изолированные молекулы, находящиеся в возбужденном состоянии S_1 , испытывают быструю торсионную релаксацию (см. рис. 7, *a*). Радиационное время затухания флуоресценции τ_r можно оценить, используя связь квантового выхода и средней длительности $\langle \tau \rangle$ затухания флуоресценции $q = \frac{\tau_r}{\langle \tau \rangle}$.

Значения q и $\langle \tau \rangle$ приведены в таблице. Расчет показывает, что для Th-C11 величина τ_r составляет 10 нс. Время торсионной релаксации фрагментов молекулы не превышает 1 пс. В результате торсионного вращения молекула из плоской конформации переходит в скрученное состояние $S_1(\text{TICT})$, которое является нефлуоресцирующим. Вследствие этого основной вклад в излучение будут создавать лишь молекулы красителя, для них торсионный угол ϕ' немного отличается от нуля. Энергетический уровень $S_1(\phi')$, показанный на рис. 7, соответствует некоторому усредненному по времени торсионному углу ϕ' излучающих молекул Th-C11. Поскольку $k_\phi \gg k_r$, то доля флуоресцирующих молекул является очень незначительной и длительность затухания флуоресценции фактически равняется времени торсионной релаксации ($\tau \approx \frac{1}{k_\phi} = \tau'_\phi$). Основная часть молекул вследствие торсионной релаксации переходят в со-

стояние $S_1(\text{TICT})$. Положение спектра флуоресценции в этом случае будет наиболее коротковолновым, а квантовый выход флуоресценции – чрезвычайно низким.

В неполярных растворителях, обладающих невысокой вязкостью (на рис. 7 схема не представлена), из-за сил трения скорость торсионного вращения значительно меньше скорости торсионного вращения молекул в вакууме. Но и в таком случае $k_\phi \gg k_r$, поэтому уровень $S_1(\phi')$ расположен выше, чем аналогичный уровень для изолированных молекул (см. рис. 7, *a*). По этой причине спектр флуоресценции красителя в растворителе малой вязкости более коротковолновый, чем спектр флуоресценции изолированных молекул. Длительность затухания флуоресценции будет также экстремально короткой ($\tau \approx \tau_\phi$), а квантовый выход – низким.

Если маловязкий растворитель является **полярным** (см. рис. 7, *б*), то, кроме торсионной релаксации, определенный вклад в смещение спектра испускания вносит сольватная релаксация, имеющая большую

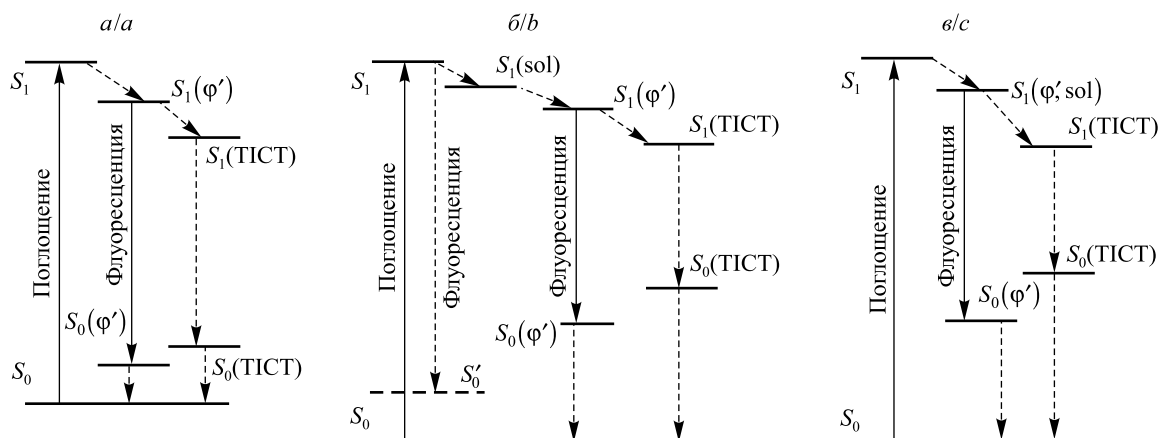


Рис. 7. Схемы, поясняющие зависимость положения спектра флуоресценции от полярности и вязкости растворителя:

a – изолированные молекулы (неполярный маловязкий растворитель);

б – полярный маловязкий растворитель; *в* – полярный вязкий растворитель.

S_0 обозначает основное равновесное состояние молекулы, при котором молекула имеет плоскую структуру;

$S_0(\varphi')$ – основное неравновесное состояние, характеризующееся торсионным углом φ' ;

$S_0(\text{TICT})$ – основное неравновесное состояние, которому соответствует скрученная конформация молекулы, характеризующаяся торсионным углом $\varphi = 90^\circ$; $S_1(\varphi')$ – возбужденное неравновесное, частично релаксированное состояние, которому соответствует торсионный угол φ' ;

$S_1(\text{TICT})$ – возбужденное неравновесное состояние, соответствующее скрученной

конформации молекулы ($\varphi = 90^\circ$); $S_1(\text{sol})$ – возбужденное неравновесное,

частично релаксированное (по растворителю) состояние;

$S_1(\varphi', \text{sol})$ – частично релаксированное (по растворителю) состояние, характеризующееся торсионным углом φ'

Fig. 7. Diagrams explaining the dependence of the position of the fluorescence spectrum on the polarity and viscosity of the solvent:

a – isolated molecules (non-polar low-viscosity solvent);

b – polar low-viscosity solvent; *c* – polar viscous solvent.

S_0 is the ground equilibrium state of the molecule, in which it has a flat structure;

$S_0(\varphi')$ – ground non-equilibrium state characterised by torsion angle φ' ;

$S_0(\text{TICT})$ – the ground non-equilibrium state, which corresponds to the twisted conformation of the molecule, characterised by a torsion angle ($\varphi = 90^\circ$); $S_1(\varphi')$ – excited non-equilibrium,

partially relaxed state, which corresponds to the torsion angle φ' ; $S_1(\text{TICT})$ – an excited non-equilibrium state corresponding to the twisted conformation of the molecule ($\varphi = 90^\circ$); $S_1(\text{sol})$ – excited non-equilibrium partially relaxed (by solvent) state; $S_1(\varphi', \text{sol})$ is a partially relaxed (by solvent) state characterised by a torsion angle φ'

скорость, чем торсионная. Это приводит к уменьшению энергии возбужденного состояния молекулы, однако вероятность излучательного перехода при этом не изменяется. Поскольку при переходе в возбужденное состояние дипольный момент молекулы Th-C11 увеличивается незначительно, то энергия молекулы вследствие этого процесса изменится несущественно. Торсионная релаксация сопровождается сольватной релаксацией и будет еще более медленной, чем в случае, показанном на рис. 7, б.

Однако поскольку $k_r \gg k_f = \frac{1}{\tau}$, то энергия состояния $S_1(\varphi')$ на рис. 7, б, больше энергии состояния $S_1(\varphi')$ на рис. 7, а. Соответственно, энергия излучательного перехода $S_1(\varphi') \rightarrow S_0(\varphi')$ станет меньше, чем в случае, показанном на рис. 7, а. Это приводит к тому, что спектр поглощения ThT в полярном растворителе является более коротковолновым, а спектр флуоресценции – более длинноволновым, чем в неполярном. Длительность затухания флуоресценции, как и в случае неполярного маловязкого растворителя, будет равна времени торсионной релаксации ($\tau \approx \tau_\phi$). Правильность подобных рассуждений подтверждают приведенные на рис. 6 спектры поглощения и флуоресценции, а также данные таблицы.

В вязком полярном растворителе (см. рис. 7, в) скорость сольватной и торсионной релаксаций сопоставима со скоростью излучательного перехода. Торсионное вращение фрагментов молекулы сопровождается сольватной релаксацией, но, как и в случае, показанном на рис. 7, б, основной вклад в излучение вносят частично релаксированные молекулы, для которых торсионный угол φ' мало отличается от нуля. Максимуму спектра флуоресценции соответствует переход $S_1(\varphi', \text{sol}) \rightarrow S_0(\varphi')$. При увеличении полярности растворителя спектр флуоресценции Th-C11 испытывает длинноволновый сдвиг. При этом изменение вязкости растворителя мало влияет на положение спектра флуоресценции красителя.



Таким образом, квантовый выход и длительность затухания флуоресценции красителя определяются главным образом соотношением констант скорости излучательного перехода и торсионной релаксации, которая зависит от вязкости или жесткости микроокружения, если краситель встраивается в макромолекулы. На положение спектра флуоресценции, кроме указанных факторов, оказывает влияние полярность растворителя в большей степени, чем вязкость. Поскольку флуоресценция происходит из неравновесного возбужденного состояния, когда релаксация осуществляется лишь частично, положение спектра поглощения в большей степени зависит от полярности растворителя, чем положение спектра флуоресценции.

Данная модель фотофизических процессов в молекуле Th-C11 позволяет объяснить не только зависимость спектральных свойств красителя от полярности и вязкости растворителя, а также закономерности их изменения при встраивании в АФ и белки. Действительно, в этом случае микроокружение молекул красителя достаточно жесткое и релаксация состояний S_0 и S_1 является очень ограниченной, так что уменьшение энергии этих состояний будет незначительным. Поглощению молекул красителя, встроенного в структуру фибрилл, соответствует переход $S_0 \rightarrow S_1$, представленный на рис. 7, а. Флуоресценции отвечает переход $S_1 \rightarrow S'_0$, показанный на рис. 7, б, пунктиром. Это приводит к тому, что спектр поглощения водного раствора в присутствии АФ имеет батохромный сдвиг по сравнению с аналогичным спектром в маловязких растворителях, а спектр флуоресценции – гипсохромный. Именно такие спектральные закономерности наблюдаются на опыте: спектр поглощения Th-C11, встроенного в АФ из инсулина, имеет максимум на 585 нм, спектр флуоресценции – на 597 нм.

Соотношение (1) было получено при предположении, что торсионная релаксация является единственным тушащим процессом. Соответственно, при отсутствии этого процесса, что имеет место при $T \rightarrow 0$ и $\eta \rightarrow \infty$, квантовый выход должен быть равен единице. Однако экстраполяция зависимости $\frac{T}{\eta} \rightarrow 0$ имеет квантовый выход $q \approx 0,10$. Это указывает на существование некоторого не зависящего от температуры и вязкости тушащего процесса. Как уже отмечалось, переход в триплетное состояние не может рассматриваться как вероятный фактор тушения. Одним из таких факторов является внутримолекулярный перенос заряда, не связанный с поворотом фрагментов молекулы и приводящий к дезактивации возбужденного состояния молекулы. Исследованию роли таких процессов в молекуле Th-C11 будут посвящены следующие наши работы.

Заключение

Изучены спектры поглощения и флуоресценции нового бензтиазолового красителя Th-C11. Данный краситель характеризуется длинноволновым положением спектра поглощения (555 нм) и флуоресценции (610 нм).

В результате квантово-химических расчетов установлено, что в основном состоянии молекула имеет планарную структуру. Минимуму энергии молекулы в возбужденном состоянии соответствует скрученная конформация с ортогональным расположением ароматических колец (TICT-состояние). TICT-состояние является нефлуоресцирующим. Переход в TICT-состояние (торсионная релаксация) приводит к безызлучательной дезактивации и является тушащим флуоресценцию процессом. Значительное увеличение квантового выхода и длительности затухания флуоресценции красителя в вязких растворах и при внесении в раствор АФ обусловлено ограничением торсионного вращения фрагментов молекулы.

Возрастание полярности растворителя приводит к коротковолновому сдвигу спектров поглощения и длинноволновому сдвигу спектров флуоресценции. Наблюдаемые изменения спектров объясняются проявлением процессов торсионной и сольватной релаксаций, протекающих в системе хромофор – сольватная оболочка.

Полученные результаты показывают, что новый краситель является перспективным флуоресцентным маркером, чувствительным к полярности и вязкости микроокружения и обладающим длинноволновой полосой поглощения и флуоресценции.

Библиографические ссылки

1. Viriot ML, Carré MC, Geoffroy-Chapotot C, Brembilla A, Muller S, Stoltz JF. Molecular rotors as fluorescent probes for biological studies. *Clinical Hemorheology and Microcirculation*. 1998;19:151–160.
2. Howell S, Dakanali M, Theodorakis EA, Haidekker MA. Intrinsic and extrinsic temperature-dependency of viscosity-sensitive fluorescent molecular. *Journal of Fluorescence*. 2012;22(1):457–465. DOI: 10.1007/s10895-011-0979-z.
3. Kuimova MK, Yahioglu G, Levitt JA, Suhling K. Molecular rotor measures viscosity of live cells via fluorescence lifetime imaging. *Journal of the American Chemical Society*. 2008;130(21):6672–6673. DOI: 10.1021/ja800570d.
4. Haidekker MA, Brady TP, Lichlyter D, Theodorakis EA. A ratiometric fluorescent viscosity sensor. *Journal of the American Chemical Society*. 2006;128(2):398–399. DOI: 10.1021/ja056370a.



5. Uversky VN, Talapatra A, Gillespie JR, Fink AL. Protein deposits as the molecular basis of amyloidosis. Part II. Localised amyloidosis and neurodegenerative disorders. *Medical Science Monitor*. 1999;5(6):1238–1254.
6. Naiki H, Higuchi K, Hosokawa M, Takeda T. Fluorometric determination of amyloid fibrils *in vitro* using the fluorescent dye, thioflavin T. *Analytical Biochemistry*. 1989;177(2):244–249. DOI: 10.1016/0003-2697(89)90046-8.
7. LeVine H. Thioflavine T interaction with amyloid β -sheet structures. *Journal of Protein Folding Disorders*. 1995;2(1):1–6. DOI: 10.3109/13506129509031881.
8. Voropai ES, Samtsov MP, Kaplevskii KN, Maskevich AA, Stepuro VI, Povarova OI, et al. Spectral properties of thioflavin T and its complexes with amyloid fibrils. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2003;70(6):868–874. DOI: 10.1023/B:JAPS.0000016303.37573.7e.
9. Sulatskaya AI, Maskevich AA, Kuznetsova IM, Uversky VN, Turoverov KK. Fluorescence quantum yield of thioflavin T in rigid isotropic solution and incorporated into the amyloid fibrils. *PLoS ONE*. 2010;5(10):e15385. DOI: 10.1371/journal.pone.0015385.
10. Rovnyagina NR, Sluchanko NN, Tikhonova TN, Fadeev VV, Litskevich AY, Maskevich AA, et al. Binding of thioflavin T by albumins: an underestimated role of protein oligomeric heterogeneity. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018;108:284–290. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.12.002.
11. Маскевич АА, Кургузенков СА, Лавыш АВ. Флуоресцентные свойства тиофлавина Т при его встраивании в нативные и денатурированные белки. *Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне*. 2013;2:75–85.
12. Маскевич АА. Спектральные проявления процессов агрегации и встраивания в амилоидные фибриллы анионного производного тиофлавина Т. *Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне*. 2020;10(1):83–92.
13. Маскевич АА, Степура ВИ, Кургузенков СА, Лавыш АВ. Комплекс аппаратных и программных средств для исследования кинетики затухания флуоресценции. *Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне*. 2013;3:107–119.
14. O'Connor DV, Phillips D. *Time-correlated single photon counting*. New York: Academic Press; 1984. 298 p. DOI: 10.1016/B978-0-12-524140-3.X5001-1.
15. Степура ВИ. Изучение кривых затухания многокомпонентных систем с использованием глобального анализа. *Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне*. 2001;1:52–61.
16. Маскевич АА, Степура ВИ, Балинский ПТ. Анализ кинетики затухания флуоресценции тиофлавина Т методом максимума энтропии. *Журнал прикладной спектроскопии*. 2010;77(2):209–217.
17. Stsiapura VI, Maskevich AA, Kuzmitsky VA, Uversky VN, Kuznetsova IM, Turoverov KK. Thioflavin T as a molecular rotor: fluorescent properties of thioflavin T in solvents with different viscosity. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2008;112(49):15893–15902. DOI: 10.1021/jp805822c.
18. Singh PK, Kumbhakar M, Pal H, Nath S. Viscosity effect on the ultrafast bond twisting dynamics in an amyloid fibril sensor: thioflavin-T. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2010;114(17):5920–5927. DOI: 10.1021/jp100371s.
19. Amdursky N, Erez Y, Huppert D. Molecular rotors: what lies behind the high sensitivity of the thioflavin-T fluorescent marker. *Accounts of Chemical Research*. 2012;45(9):1548–1557. DOI: 10.1021/ar300053p.
20. Sulatskaya AI, Sulatsky MI, Povarova OI, Rodina NP, Kuznetsova IM, Lugovskii AA, et al. Trans-2-[4-(dimethylamino)styryl]-3-ethyl-1,3-benzothiazolium perchlorate – new fluorescent dye for testing of amyloid fibrils and study of their structure. *Dyes and Pigments*. 2018;157(9):385–395. DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.05.006.
21. Loutfy RO, Arnold BA. Effect of viscosity and temperature on torsional relaxation of molecular rotors. *The Journal of Physical Chemistry*. 1982;86(21):4205–4211. DOI: 10.1021/j100218a023.
22. Segur JB. Physical properties of *glycerol* and its solutions. In: Miner CS, Dalton NN, editors. *Glycerol*. New York: Reinhold Publishing Corporation; 1953. p. 238–334.

References

1. Viriot ML, Carré MC, Geoffroy-Chapotot C, Brembilla A, Muller S, Stoltz JF. Molecular rotors as fluorescent probes for biological studies. *Clinical Hemorheology and Microcirculation*. 1998;19:151–160.
2. Howell S, Dakanali M, Theodorakis EA, Haidekker MA. Intrinsic and extrinsic temperature-dependency of viscosity-sensitive fluorescent molecular. *Journal of Fluorescence*. 2012;22(1):457–465. DOI: 10.1007/s10895-011-0979-z.
3. Kuimova MK, Yahioglu G, Levitt JA, Suhling K. Molecular rotor measures viscosity of live cells via fluorescence lifetime imaging. *Journal of the American Chemical Society*. 2008;130(21):6672–6673. DOI: 10.1021/ja800570d.
4. Haidekker MA, Brady TP, Lichlyter D, Theodorakis EA. A ratiometric fluorescent viscosity sensor. *Journal of the American Chemical Society*. 2006;128(2):398–399. DOI: 10.1021/ja056370a.
5. Uversky VN, Talapatra A, Gillespie JR, Fink AL. Protein deposits as the molecular basis of amyloidosis. Part II. Localised amyloidosis and neurodegenerative disorders. *Medical Science Monitor*. 1999;5(6):1238–1254.
6. Naiki H, Higuchi K, Hosokawa M, Takeda T. Fluorometric determination of amyloid fibrils *in vitro* using the fluorescent dye, thioflavin T. *Analytical Biochemistry*. 1989;177(2):244–249. DOI: 10.1016/0003-2697(89)90046-8.
7. LeVine H. Thioflavine T interaction with amyloid β -sheet structures. *Journal of Protein Folding Disorders*. 1995;2(1):1–6. DOI: 10.3109/13506129509031881.
8. Voropai ES, Samtsov MP, Kaplevskii KN, Maskevich AA, Stepuro VI, Povarova OI, et al. Spectral properties of thioflavin T and its complexes with amyloid fibrils. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2003;70(6):868–874. DOI: 10.1023/B:JAPS.0000016303.37573.7e.
9. Sulatskaya AI, Maskevich AA, Kuznetsova IM, Uversky VN, Turoverov KK. Fluorescence quantum yield of thioflavin T in rigid isotropic solution and incorporated into the amyloid fibrils. *PLoS ONE*. 2010;5(10):e15385. DOI: 10.1371/journal.pone.0015385.
10. Rovnyagina NR, Sluchanko NN, Tikhonova TN, Fadeev VV, Litskevich AY, Maskevich AA, et al. Binding of thioflavin T by albumins: an underestimated role of protein oligomeric heterogeneity. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018;108:284–290. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.12.002.



11. Maskevich AA, Kurguzenkov SA, Lavysh AV. [Fluorescent properties of thioflavin T incorporated in native and denatured proteins]. *Vesnik Grodzenskaga dzjarzhawnaga wniwersitjeta imja Janki Kupaly. Seryja 2. Matjematyka. Fizika. Infarmatyka, vylichal'naja tjehnika i kiravanne*. 2013;2:75–85. Russian.
12. Maskevich AA. Spectral manifestations of the processes of aggregation and incorporation into the amyloid fibrils of the anionic derivative of thioflavin T. *Vesnik Grodzenskaga dzjarzhawnaga wniwersitjeta imja Janki Kupaly. Seryja 2. Matjematyka. Fizika. Infarmatyka, vylichal'naja tjehnika i kiravanne*. 2020;10(1):83–92. Russian.
13. Maskevich AA, Stsiapura VI, Kurguzenkov SA, Lavysh AV. [Hardware and software complex for fluorescence decay studies]. *Vesnik Grodzenskaga dzjarzhawnaga wniwersitjeta imja Janki Kupaly. Seryja 2. Matjematyka. Fizika. Infarmatyka, vylichal'naja tjehnika i kiravanne*. 2013;3:107–119. Russian.
14. O'Connor DV, Phillips D. *Time-correlated single photon counting*. New York: Academic Press; 1984. 298 p. DOI: 10.1016/B978-0-12-524140-3.X5001-1.
15. Stsiapura VI. [Fluorescence kinetics study of multicomponent systems using global analysis method]. *Vesnik Grodzenskaga dzjarzhawnaga wniwersitjeta imja Janki Kupaly. Seryja 2. Matjematyka. Fizika. Infarmatyka, vylichal'naja tjehnika i kiravanne*. 2001;1:52–61. Russian.
16. Maskevich AA, Stsiapura VI, Balinski PT. Analysis of fluorescence decay kinetics of thioflavin T by maximum entropy method. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii*. 2010;77(2):209–217. Russian.
17. Stsiapura VI, Maskevich AA, Kuzmitsky VA, Uversky VN, Kuznetsova IM, Turoverov KK. Thioflavin T as a molecular rotor: fluorescent properties of thioflavin T in solvents with different viscosity. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2008;112(49):15893–15902. DOI: 10.1021/jp805822c.
18. Singh PK, Kumbhakar M, Pal H, Nath S. Viscosity effect on the ultrafast bond twisting dynamics in an amyloid fibril sensor: thioflavin-T. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2010;114(17):5920–5927. DOI: 10.1021/jp100371s.
19. Amdursky N, Erez Y, Huppert D. Molecular rotors: what lies behind the high sensitivity of the thioflavin-T fluorescent marker. *Accounts of Chemical Research*. 2012;45(9):1548–1557. DOI: 10.1021/ar300053p.
20. Sulatskaya AI, Sulatsky MI, Povarova OI, Rodina NP, Kuznetsova IM, Lugovskii AA, et al. Trans-2-[4-(dimethylamino)styryl]-3-ethyl-1,3-benzothiazolium perchlorate – new fluorescent dye for testing of amyloid fibrils and study of their structure. *Dyes and Pigments*. 2018;157(9):385–395. DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.05.006.
21. Loutfy RO, Arnold BA. Effect of viscosity and temperature on torsional relaxation of molecular rotors. *The Journal of Physical Chemistry*. 1982;86(21):4205–4211. DOI: 10.1021/j100218a023.
22. Segur JB. Physical properties of *glycerol* and its solutions. In: Miner CS, Dalton NN, editors. *Glycerol*. New York: Reinhold Publishing Corporation; 1953. p. 238–334.

Получена 01.02.2021 / исправлена 15.03.2021 / принята 16.03.2021.
Received 01.02.2021 / revised 15.03.2021 / accepted 16.03.2021.

ТОРСИОННЫЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛЫ
ГИДРОПЕРОКСИДА МЕТИЛА, РАССЧИТАННЫЕ С УЧЕТОМ
АНГАРМОНИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ НУЛЕВЫХ КОЛЕБАНИЙГ. А. ПИЦЕВИЧ¹⁾, А. Э. МАЛЕВИЧ¹⁾, В. В. ЛОЗИЦКИЙ¹⁾, В. В. САПЕШКО²⁾¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь²⁾Иллинойский университет в Чикаго, ул. В. Тэйлор, 845, 60607, г. Чикаго, США

2D-поверхности потенциальной энергии, кинематических коэффициентов и компонент дипольного момента, а также высоты потенциальных барьеров, энергии стационарных торсионных состояний и частот туннелирования гидроксильной и метильной групп в молекуле гидропероксида метила были рассчитаны на уровнях теории MP2/CBS и CCSD(T)/Aug-cc-pVTZ. Дополнительно выполнены расчеты 2D-поверхности энергии нулевых колебаний молекулы в гармоническом и ангармоническом приближениях на уровне теории MP2/Aug-cc-pVTZ. Энергия нулевых колебаний, вычисленная в двух приближениях, просуммирована с потенциальной энергией молекулы гидропероксида метила, рассчитанной на двух уровнях теории. Четыре варианта уточненной потенциальной энергии использованы для вычислений энергий стационарных торсионных состояний и частот туннелирования. Полученные результаты сопоставлены с представленными в литературе экспериментальными и теоретическими данными в целях оценки эффективности учета энергии нулевых колебаний при анализе внутреннего вращения в молекулах.

Ключевые слова: энергия нулевых колебаний; внутреннее вращение; торсионные колебания; частота туннелирования; молекула гидропероксида метила.

Благодарность. Работа подготовлена в рамках государственной программы научных исследований «Конвергенция-2025» (задание 11.11.3).

Образец цитирования:

Пицевич ГА, Малевич АЭ, Лозицкий ВВ, Сапешко ВВ. Торсионные состояния молекулы гидропероксида метила, рассчитанные с учетом ангармонической энергии нулевых колебаний. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2021;2:15–24 (на англ.).
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-2-15-24>

For citation:

Pitsevich GA, Malevich AE, Lazicki UV, Sapeshka UU. The torsional states of methyl hydroperoxide molecule calculated using anharmonic zero point vibrational energy. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2021;2:15–24.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-2-15-24>

Авторы:

Георгий Александрович Пицевич – кандидат физико-математических наук, доцент; заведующий кафедрой физической оптики и прикладной информатики физического факультета.

Александр Эрнестович Малевич – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры дифференциальных уравнений и системного анализа механико-математического факультета.

Владимир Валерьевич Лозицкий – магистрант кафедры физической оптики и прикладной информатики физического факультета.

Владимир Владимирович Сапешко – координатор курса на физическом факультете.

Authors:

George A. Pitsevich, PhD (physics and mathematics), docent; head of the department of physical optics and applied informatics, faculty of physics.

pitsevich@bsu.by

Alexander E. Malevich, PhD (physics and mathematics), docent; associate professor at the department of differential equations and system analysis, faculty of mechanics and mathematics.

malevich@bsu.by

Uladzimir V. Lazicki, master's degree student at the department of physical optics and applied informatics, faculty of physics.

uladzimir.lazicki@gmail.com

Uladzimir U. Sapeshka, course coordinator, faculty of physics.

sapes2@uic.edu





THE TORSIONAL STATES OF METHYL HYDROPEROXIDE MOLECULE CALCULATED USING ANHARMONIC ZERO POINT VIBRATIONAL ENERGY

G. A. PITSEVICH^a, A. E. MALEVICH^a, U. V. LAZICKI^a, U. U. SAPESHKA^b

^aBelarusian State University, 4 Niezalieznaschi Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bUniversity of Illinois at Chicago, 845 W. Taylor Street, Chicago 60607, USA

Corresponding author: G. A. Pitsevich (pitsevich@bsu.by)

The 2D surfaces of potential energy, kinematic coefficients, components of the dipole moment, the heights of potential barriers, the energies of stationary torsional states, and the tunneling frequencies of hydroxyl and methyl groups in the methyl hydroperoxide molecule were calculated at MP2/CBS and CCSD(T)/Aug-cc-pVTZ levels of theory. Additionally, calculations of the 2D surface of zero point vibrational energy of the molecule in the harmonic and anharmonic approximations were performed at MP2/Aug-cc-pVTZ level of theory. The zero point vibrational energy calculated in two approximations is summed up with the potential energy of the methyl hydroperoxide molecule, calculated at two levels of theory, and the resulting four outcomes of the refined potential energy are used to calculate the energies of stationary torsional states and tunneling frequencies. The results obtained are compared with the experimental and theoretical data presented in the literature to evaluate the efficiency of taking into account the zero point vibrational energy when examining the internal rotation in molecules.

Keywords: zero point vibrational energy; internal rotation; torsional vibrations; tunneling frequency; methyl hydroperoxide molecule.

Acknowledgements. This study was supported by the state program of scientific investigations «Convergence-2025» (task 11.11.3).

Introduction

The molecule of methyl hydroperoxide (CH_3OOH) is the smallest and simplest among organic peroxides and one of the simplest peroxide molecules, second only to hydrogen peroxide (HOOH) in the latter case. The main characteristic feature of peroxides is the presence of the ($\text{O}—\text{O}$) bond, which is rather weak and is often unstable even at room temperatures. Wherein the dissociation energy of the peroxide bond in the methyl hydroperoxide (MHP) molecule – 42.6 kcal/mol [1] is comparable to the dissociation energy of complexes with the strongest hydrogen bonds – 30 kcal/mol [2]. The methyl hydroxide molecule also attracts the attention of researchers due to its active participation in atmospheric, tropospheric, and stratospheric processes [3–5], as well as because it is one of the probable candidates for detection in interstellar space. Studies of the processes of formation and thermal decomposition of the MHP molecule were initiated a long ago [6–9]. Later, the attention of researchers was focused on the interaction of MHP molecules with surface water and ice [10; 11], as well as on the investigation of the properties of MHP molecules in water and in water clusters [12]. Unfortunately, we were unable to find literature data on experimental IR and Raman spectra in the low-frequency spectral range ($10–500\text{ cm}^{-1}$). At the same time, the spectral region, in which the overtones of the stretching vibrations of the hydroxyl group ($6000–19\,500\text{ cm}^{-1}$) appear, has been studied experimentally and theoretically in great detail [13–17]. These studies showed the existence of a significant interaction of stretching and torsional vibrations of the hydroxyl group. These results once again emphasise the importance of analysing the torsional vibrations of $\text{O}—\text{H}$ and CH_3 groups in the MHP molecule. For the ground state of a molecule, such an analysis was first performed in [18]. In this work, rotational microwave and millimeter spectra of the molecule were obtained and analysed for the first time. It was found that the tunneling of the hydroxyl group in the ground state occurs at a frequency of 14.97 cm^{-1} , while the corresponding tunneling frequency of the methyl group was $7.64 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^{-1}$. Recently [19], a more deep and detailed theoretical study of torsional vibrations in the MHP molecule was carried out. 2D potential energy surface (PES) for two torsional coordinates was calculated at a high level of theory (CCSD(T)/Aug-cc-pVTZ). In this case, the computed value of the tunneling frequency of the hydroxyl group in the ground vibrational state (14.805 cm^{-1}) turned out to be very close to the experimental value. Besides, at the MP2/Aug-cc-pVTZ level of theory, the zero point vibrational energy (ZPVE) of the remaining 13 bending and stretching modes was additionally taken into account in the harmonic approximation. Although it could be expected that this should improve the representation of the potential energy of torsional vibrations, the calculated value of the tunneling frequency, in this case, turned out to be underestimated (10.978 cm^{-1}) compared to the experimental result.



In this work, an attempt has been made to calculate more accurately the 2D surface of the ZPVE of the MHP molecule. It is well known that the values of vibrational frequencies calculated in the anharmonic approximation turn out to be much closer to the experimental values than in the case of using the harmonic approximation. Due to anharmonic calculations requiring considerably more time they were carried out at the MP2/Aug-cc-pVTZ level of theory. Calculations of the 2D PES due to the variation of the torsional coordinates were performed at two levels of theory (CCSD(T)/Aug-cc-pVTZ and MP2/CBS). Besides, we paid special attention to determining the values of the torsional coordinate of the methyl group when constructing the 2D PES.

Calculation details

Determination of the values of the torsional coordinates of the methyl group. We will denote the torsional coordinates of the hydroxyl group α , and the methyl group – θ . The geometry of the molecule corresponding to zero values of these coordinates is presented in fig. 1.

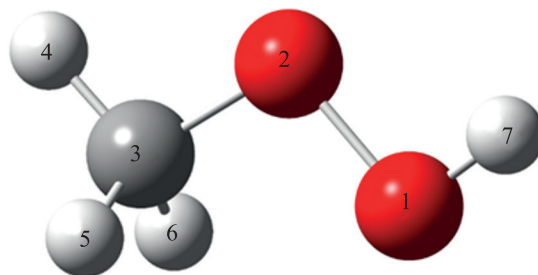


Fig. 1. Configuration of the MHP molecule, in which the values of the torsional coordinates α of the hydroxyl group and θ methyl group are considered to be zero

In fig. 1, atoms H_4 , C_3 , O_2 , O_1 , and H_7 lie in the same plane, while H_5 and H_6 are located symmetrically relative to this plane. The value of the torsional coordinate α is equal to the value of the dihedral angle $\angle C_3O_2O_1H_7$ which is 180° in the configuration presented in fig. 1. Therefore, the coordinate α can always be calculated by the formula $\alpha = \angle C_3O_2O_1H_7 - 180^\circ$. The coordinate θ determines the rotation of the methyl group around the C_3O_2 bond. If the values of the dihedral angles $\angle H_4C_3O_2H_5$, $\angle H_4C_3O_2H_6$ and $\angle H_5C_3O_2H_6$ are fixed and are not optimised in the process of calculating the potential energy at the given nodes on a two-dimensional grid, then the value of the angle is uniquely determined by the formula:

$$\theta = (\angle H_4C_3O_2O_1 + \angle H_5C_3O_2O_1 + \angle H_6C_3O_2O_1) : 3. \quad (1)$$

However, it is clear that in those cases when the values of the torsional coordinate $\alpha \neq 0^\circ$, $\alpha \neq 180^\circ$, i. e. H_7 appear outside the atomic plane $C_3O_2O_1$, the local symmetry of the methyl group decreases to C_1 . Consequently, only one of the three angles in formula (1) can be left fixed, and the other two are optimised while minimising energy. In this case, it is clear that the value of the coordinate ceases to be uniquely determined. Therefore, the method for specifying the coordinate should be described in more detail. In this work, we used two approaches. In the first case (I), the angle value θ is considered equal to the value of the dihedral angle $\angle H_4C_3O_2O_1$ taking the values: $4^\circ, 12^\circ, 20^\circ, 28^\circ, 36^\circ, 44^\circ, 52^\circ, 60^\circ, 68^\circ, 76^\circ, 84^\circ, 92^\circ, 100^\circ, 108^\circ, 116^\circ$, and when calculating the energy, these values are fixed, while the values of the other two angles are optimised ($\angle H_5C_3O_2O_1, \angle H_6C_3O_2O_1$). The α coordinate takes the following values: $12^\circ, 36^\circ, 60^\circ, 84^\circ, 108^\circ, 132^\circ, 156^\circ, 180^\circ$. Thus, the potential energy ($U(\alpha, \theta)$) is calculated at 120 points and then expands to the full potential surface using the relation

$$U(\alpha, \theta) = U(-\alpha, -\theta) = U\left(\frac{2\pi}{3} - \alpha, 2\pi - \theta\right). \text{ It should be taken into account here that despite the absence of}$$

local symmetry, the potential function still has a period of 120° along the coordinate α . Indeed, for any relative arrangement of the H_4 , H_5 , and H_6 atoms and an arbitrary arrangement of the H_7 atom, if we rotate the methyl group so that in place of H_4 there is H_5 , in place of H_5 there is H_6 and in place of H_6 – H_4 , then the internal energy of the molecule is certainly will not change, and the value of the angle θ determined by the formula (1) will increase exactly by 120° . In the second case (II), already performed calculations are used, but the value of the angle θ at each of the 120 points is determined by the formula (1). In this case, the values θ are somewhat different from those values in which the potential energy has to be found ($\theta_j \rightarrow 4^\circ, 12^\circ, 20^\circ, 28^\circ, 36^\circ, 44^\circ, 52^\circ, 60^\circ, 68^\circ, 76^\circ, 84^\circ, 92^\circ, 100^\circ, 108^\circ, 116^\circ$). The differences are not comprehensive, but at some points, the deviations exceed 2° . For example, in the case when the value of the torsional coordinate is $\alpha = 84^\circ$, the true values of the torsional coordinate of the methyl group, which we will denote θ_j^r for distinction, were: $\theta_j^r \rightarrow 3.986^\circ$,



11.408°, 18.914°, 26.577°, 34.459°, 42.595°, 51.0°, 59.644°, 68.442°, 77.25°, 85.843°, 94.269°, 102.315°, 110.087°, 117.674°. To find the values of the potential energy at the required points, by analogy with [20], we introduced an analytical function in the form: $V(\alpha, \theta) = \sum_{m,n=0} (V_{m,n}^c \cos m\alpha \cdot \cos 3n\theta + V_{m,n}^s \sin m\alpha \cdot \sin 3n\theta)$.

Then, using the *Mathematica* package¹, the function $V(\alpha, \theta)$ was fitted to find the coefficients $V_{m,n}^c$ and $V_{m,n}^s$ which satisfy the following condition $V(\alpha_i, \theta_{ij}^r) = U(\alpha_i, \theta_{ij}^r)$, where $\alpha_i \in 12^\circ\text{--}180^\circ$ in steps of 24° , $i \in 1\text{--}15$ while θ_{ij}^r – true values of the torsional coordinate of the methyl group for a fixed torsional coordinate of the hydroxyl group α_i , $j \in 1\text{--}8$. Then, using the described $V(\alpha, \theta)$ the potential energy at the nodes with the required values: $U(\alpha_i, \theta_j) = V(\alpha_i, \theta_j)$ of the torsional coordinates was determined. It turned out that the deviations in the values of the potential energy at some points exceeded 100 cm^{-1} . A similar adjustment was made for the 2D ZPVE surface calculated in harmonic and anharmonic approximations.

Determination of the energies of stationary torsional states of the MHP molecule. The vibrational Schrödinger equation with reduced dimensionality has the form (2). It was solved numerically and the values of the energies of the stationary torsional levels were calculated [21–26]:

$$\left[-F_{\alpha\alpha}(\alpha, \theta) \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} - F_{\theta\theta}(\alpha, \theta) \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - F_{\alpha\theta}(\alpha, \theta) \frac{\partial^2}{\partial \alpha \partial \theta} + U(\alpha, \theta) \right] \Psi(\alpha, \theta) = E \Psi(\alpha, \theta). \quad (2)$$

The kinematic parameters $F_{\alpha\alpha}$, $F_{\theta\theta}$, $F_{\alpha\theta}$ were calculated using the formalism of the Wilson vectors [27; 28] using formulas [29–31]

$$\begin{aligned} F_{\alpha\alpha} &= B_O \left[(\vec{s}_1^\alpha)^2 + (\vec{s}_2^\alpha)^2 \right] + B_C (\vec{s}_3^\alpha)^2 + B_H (\vec{s}_7^\alpha)^2, \\ F_{\theta\theta} &= B_O \left[(\vec{s}_1^\theta)^2 + (\vec{s}_2^\theta)^2 \right] + B_C (\vec{s}_3^\theta)^2 + B_H \left[(\vec{s}_5^\theta)^2 + (\vec{s}_6^\theta)^2 + (\vec{s}_7^\theta)^2 \right], \\ F_{\gamma_1\gamma_2} &= 2B_O [\vec{s}_2^\alpha \cdot \vec{s}_2^\theta + \vec{s}_1^\alpha \cdot \vec{s}_1^\theta] + 2B_C (\vec{s}_3^\alpha \cdot \vec{s}_3^\theta). \end{aligned}$$

Here, $\vec{s}_N^x$ is the Wilson vector for the coordinate $x = \{\alpha, \theta\}$, and for the atom with the number N (the numeration of atoms corresponds to fig. 1, $B_Y = \frac{\hbar^2}{2M_Y l_0^2}$, $Y \in \{H, C, O\}$, $\hbar$ is the Planck's constant, $l_0 = 1 \text{ Å}$, M_H , M_C , M_O are the corresponding masses of the hydrogen, carbon, and oxygen atoms).

Equation (2) was solved using the Fourier method [32–34]. Elements of the Hamiltonian matrix were calculated by the formula [23]

$$H_{(m,n)(m',n')} = -m^2 F_{m-m', n-n'}^{\alpha\alpha} - 9n^2 F_{m-m', n-n'}^{\theta\theta} - 3mn F_{m-m', n-n'}^{\alpha\theta} + U_{m-m', n-n'},$$

where $F_{m,n}^{\alpha\alpha}$, $F_{m,n}^{\theta\theta}$, $F_{m,n}^{\alpha\theta}$, $U_{m,n}$ were found by fitting coefficients in equation (2) and employing 2D complex Fourier series using the *Mathematica* package:

$$\begin{aligned} F_{\alpha\alpha}(\alpha, \theta) &= \sum_{m,n=-M}^M F_{m,n}^{\alpha\alpha} e^{i(m\alpha + 3n\theta)}, \quad F_{\theta\theta}(\alpha, \theta) = \sum_{m,n=-M}^M F_{m,n}^{\theta\theta} e^{i(m\alpha + 3n\theta)}, \\ F_{\alpha\theta}(\alpha, \theta) &= \sum_{m,n=-M}^M F_{m,n}^{\alpha\theta} e^{i(m\alpha + 3n\theta)}, \quad U(\alpha, \theta) = \sum_{m,n=-M}^M U_{m,n} e^{i(m\alpha + 3n\theta)}. \end{aligned}$$

The wave function is described by a complex two-dimensional Fourier series of the form [34]

$$\Psi(\alpha, \theta) = \sum_{m,n=-N}^N \Psi_{m,n} e^{i(m\alpha + 3n\theta)}, \quad N \gg M.$$

2D PES for two torsional coordinates of the MHP molecule calculated at MP2/Aug-cc-pVTZ [35–37] and MP2/Aug-cc-pVQZ [35; 36; 38] levels of theory at 120 nodes of the above-described grid using quantum-chemical package Gaussian 09 [39]. Then, using the formulas presented in [40; 41], the values of the kinetic parameters and energies were extrapolated to the complete basis set limit. Besides, 2D PES calculations were performed at 120 nodes of a similar grid at the CCSD(T)/Aug-cc-pVTZ [37; 42; 43] level of theory.

¹Wolfram Mathematica [Electronic resource]. URL: <http://www.wolfram.com/mathematica> (date of access: 12.11.2020).



2D ZPVE computations were performed in harmonic and anharmonic approximations at 120 nodes of a similar grid using the [39] package at the MP2/Aug-cc-pVTZ [35; 36; 43] level of theory. When calculating the energies of stationary torsional states of the MHP molecule, which takes into account the ZPVE for the potential energy, calculated at one of the two levels of theory, the ZPVE was added at each of 120 points.

Discussion of the results

It is known, the MHP molecule is realised in two equivalent equilibrium gauche configurations, one of which is shown in fig. 2.

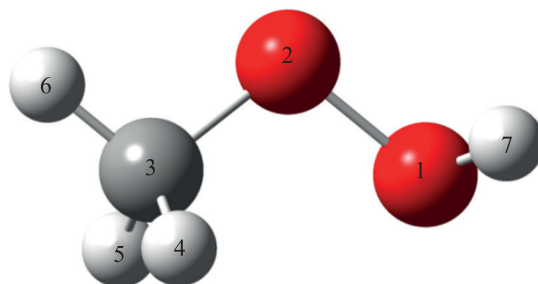


Fig. 2. Equilibrium configuration of the MHP molecule, calculated at the CCSD(T)/Aug-cc-pVTZ level of theory

The 2D PES of the molecule calculated at the CCSD(T)/Aug-cc-pVTZ level of the theory is shown in fig. 3.

As can be seen from fig. 3, the cis-barrier ($\theta = 180^\circ$) is significantly higher than the trans-barrier ($\theta = 0^\circ$). On the 2D PES, six equivalent energy minima are formed, which leads to the splitting of each torsional state of the molecule into six sublevels. Figure 4 shows a 2D surface of the ZPVE calculated at the MP2/Aug-cc-pVTZ level of the theory.

Figure 5 presents 2D surfaces of the kinetic parameters of the MHP molecule, calculated at the CCSD(T)/Aug-cc-pVTZ level of the theory.

To classify torsional states, we used the notation: $(n_{\text{CH}_3}, n_{\text{OH}}^\pm, X)$, where n_{CH_3} and n_{OH} are vibrational quantum numbers of the torsional vibrations of methyl and hydroxyl groups, respectively; sign + and sign – determine the symmetry or antisymmetry of the torsion state for the plane containing the atoms $\text{C}_3, \text{O}_2, \text{O}_1$ (plane normal to the coordinate plane (α, θ) and intersecting it along the coordinate $\alpha = 0^\circ$); X is one of the symmetry species (A_1, A_2, E) of the group G_6 [44]. The computation results are collected in tables 1 and 2, where the following designations for various calculation options will be used: for the CCSD(T)/Aug-cc-pVTZ and MP2/CBS levels of theory, at which the potential energy was calculated – CCSD(T) and MP2, respectively, the first and second methods for determining the torsional coordinate θ will be denoted by adding (I) or (II), respectively. Since the energy of zero point vibrations was calculated only at one level of theory (MP2/Aug-cc-pVTZ), its accounting is denoted as +ZPVE.

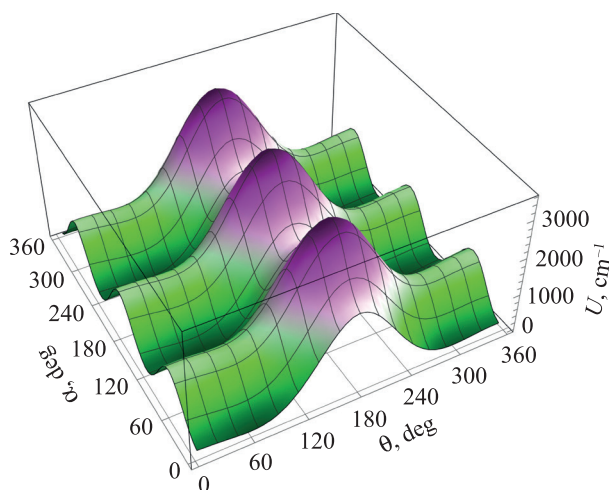


Fig. 3. Calculated at CCSD(T)/Aug-cc-pVTZ level of the theory of 2D PES of the MHP molecule

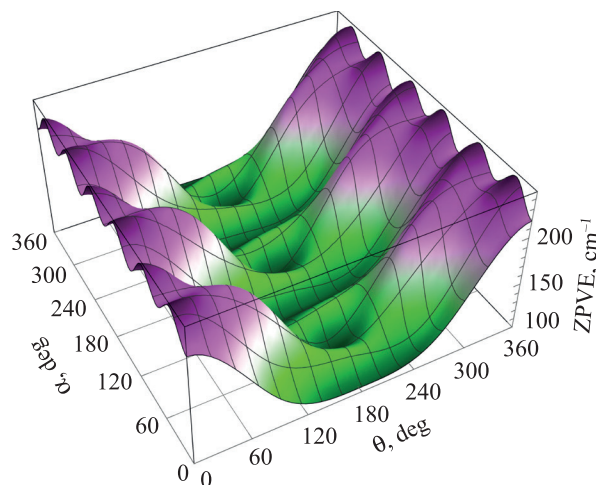


Fig. 4. 2D surface of the ZPVE of the MHP molecule calculated at the MP2/Aug-cc-pVTZ level of theory

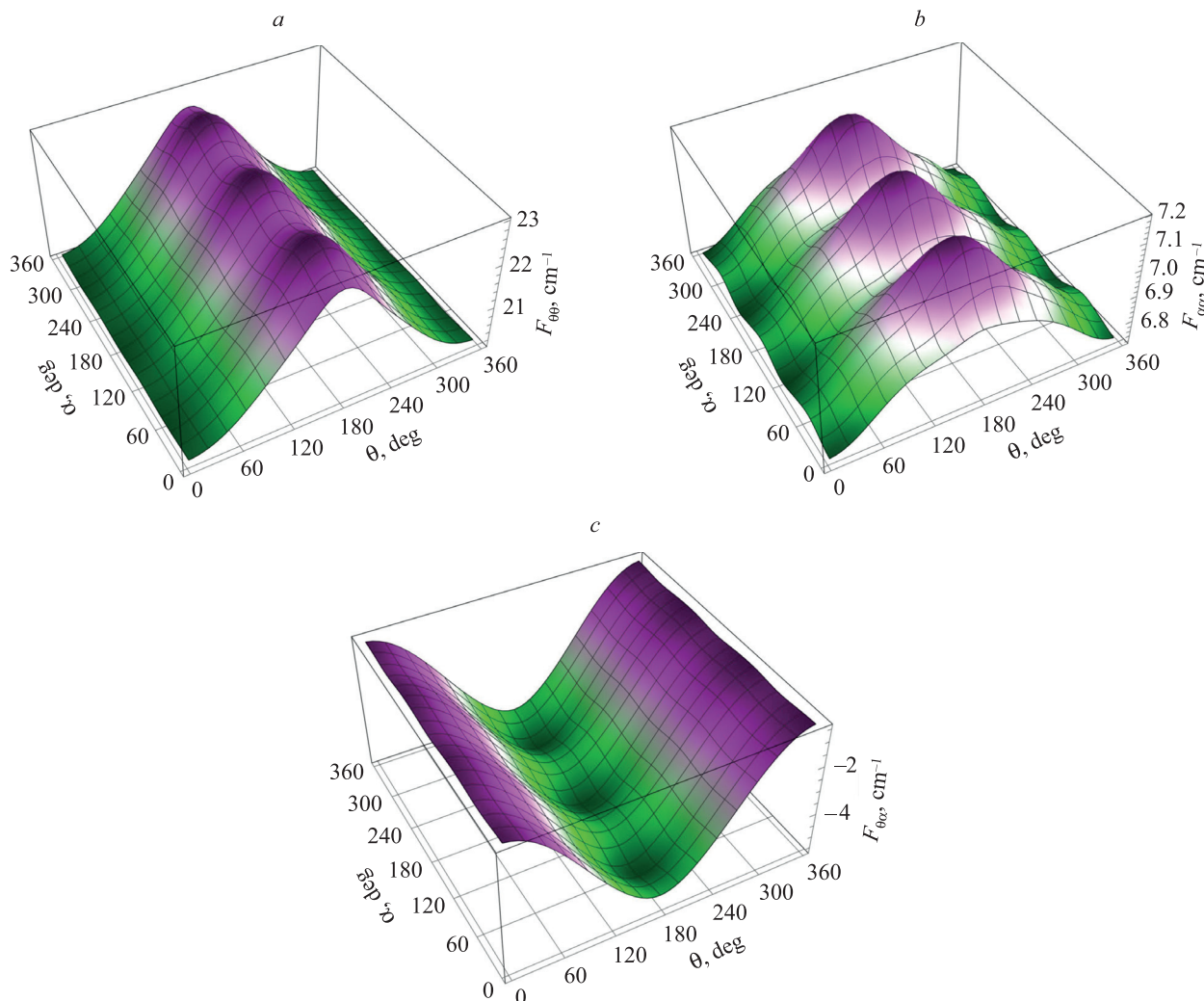


Fig. 5. 2D surfaces of the kinetic coefficients $F_{\theta\theta}$ (a), $F_{\alpha\alpha}$ (b), and $F_{\theta\alpha}$ (c), calculated at the CCSD(T)/Aug-cc-pVTZ level of theory

Also, the symbols h or a will be used to denote the harmonic or anharmonic approximation when calculating ZPVE.

Table 1

Calculated at the CCSD(T)/Aug-cc-pVTZ and MP2/CBS levels of theory and using two methods for determining the value of the torsional coordinate of the energy of stationary torsional states of the MHP molecule without taking into account the zero point vibration energy

$n_{\text{CH}_3}, n_{\text{OH}}, X$	Case (I)		Case (II)		CCSD(T), cm^{-1} [19]	Experiment, cm^{-1} [18; 19]
	CCSD(T), cm^{-1}	MP2, cm^{-1}	CCSD(T), cm^{-1}	MP2, cm^{-1}		
I	2	3	4	5	6	7
$0\ 0^+ A_1$	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
$0\ 0^+ E$	0.000 17	0.000 091	0.000 122	0.000 064	0.001	0.000 074 5 [18]
$0\ 0^- A_2$	14.62	22.17	14.47	22.01	14.81	14.97 [18]
$0\ 0^- E$	14.62	22.17	14.47	22.01	14.80	14.97 [18]
$0\ 1^+ A_1$	119.19	115.88	118.70	115.25	119.05	130.00 [19]
$0\ 1^+ E$	119.19	115.88	118.70	115.25	119.05	130.00 [19]
$0\ 1^- A_2$	202.48	209.11	202.24	208.42	203.52	191.00 [19]
$0\ 1^- E$	202.48	209.11	202.24	208.42	203.52	191.00 [19]



Ending table 1

$n_{\text{CH}_3}, n_{\text{OH}}, X$	Case (I)		Case (II)		CCSD(T), cm^{-1} [19]	Experiment, cm^{-1} [18; 19]
	CCSD(T), cm^{-1}	MP2, cm^{-1}	CCSD(T), cm^{-1}	MP2, cm^{-1}		
<i>l</i>	2	3	4	5	6	7
1 0 ⁻ A ₂	230.43	239.88	248.06	259.21	243.21	—
1 0 ⁻ E	230.42	239.87	248.06	259.20	243.21	—
1 0 ⁺ A ₁	244.41	262.88	262.51	282.25	257.48	—
1 0 ⁺ E	244.40	262.73	262.50	282.25	257.47	—
0 2 ⁺ A ₁	314.85	322.51	314.11	321.49	316.26	—
0 2 ⁺ E	314.85	322.51	314.11	321.49	316.85	—
1 1 ⁻ A ₂	347.71	356.09	365.67	375.26	361.84	—
1 1 ⁻ E	347.71	356.09	365.67	375.26	361.84	—
0 2 ⁻ A ₂	430.16	447.54	435.43	445.85	438.80	—
0 2 ⁻ E	430.21	447.54	435.43	445.85	438.82	—
1 1 ⁺ A ₁	436.98	449.93	449.03	469.36	445.58	—
1 1 ⁺ E	436.98	449.94	449.06	469.37	445.60	—
2 0 ⁺ A ₁	451.85	469.87	476.02	497.06	467.75	—
2 0 ⁺ E	451.98	469.96	476.19	497.17	467.76	—
2 0 ⁻ A ₂	463.07	492.53	488.45	520.28	467.76	—
2 0 ⁻ E	463.24	492.62	488.63	520.39	479.91	—

Table 2

Calculated at the CCSD(T)/Aug-cc-pVTZ and MP2/CBS levels of the theory,
using two methods for determining the value of the torsional coordinate of the energy
of stationary torsional states of the MHP molecule while taking into account the ZPVE

$n_{\text{CH}_3}, n_{\text{OH}}, X$	Case (I)			Case (II)		CCSD(T) +ZPVE(h), cm^{-1} [19]	Experiment, cm^{-1} [18; 19]
	CCSD(T) +ZPVE(hl), cm^{-1}	CCSD(T) +ZPVE(al), cm^{-1}	MP2 +ZPVE(al), cm^{-1}	CCSD(T) +ZPVE(alI), cm^{-1}	MP2 +ZPVE(alI), cm^{-1}		
<i>l</i>	2	3	4	5	6	7	8
0 0 ⁺ A ₁	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0 0 ⁺ E	0.000 18	0.000 14	0.000 084	0.000 085	0.000 089	0.001	0.000 074 5 [18]
0 0 ⁻ A ₂	11.24	8.70	15.97	7.21	13.91	10.98	14.97 [18]
0 0 ⁻ E	11.24	8.70	15.97	7.21	13.91	10.98	14.97 [18]
0 1 ⁺ A ₁	121.24	120.75	111.88	129.99	110.54	121.11	130.00 [19]
0 1 ⁺ E	121.24	120.75	111.88	129.99	110.54	121.11	130.00 [19]
0 1 ⁻ A ₂	198.73	190.35	193.27	198.42	191.60	199.36	191.00 [19]
0 1 ⁻ E	198.73	190.35	193.27	198.42	191.60	199.36	191.00 [19]
1 0 ⁻ A ₂	233.22	241.29	249.30	256.06	269.12	245.58	—
1 0 ⁻ E	233.21	241.29	249.30	256.06	269.12	245.58	—
1 0 ⁺ A ₁	243.86	248.07	263.30	262.29	282.46	255.85	—
1 0 ⁺ E	243.85	248.06	263.30	262.29	282.46	255.85	—
0 2 ⁺ A ₁	309.33	303.85	306.74	308.89	310.00	310.24	—
0 2 ⁺ E	309.33	303.85	306.74	308.89	310.00	310.24	—
1 1 ⁻ A ₂	352.14	353.36	357.36	384.39	376.79	365.75	—
1 1 ⁻ E	352.13	353.36	357.36	384.38	376.79	365.95	—



$n_{\text{CH}_3}, n_{\text{OH}}, X$	Case (I)			Case (II)		CCSD(T) +ZPVE(h), cm^{-1} [19]	Experiment, cm^{-1} [18; 19]
	CCSD(T) +ZPVE(hI), cm^{-1}	CCSD(T) +ZPVE(aI), cm^{-1}	MP2 +ZPVE(aI), cm^{-1}	CCSD(T) +ZPVE(aII), cm^{-1}	MP2 +ZPVE(aII), cm^{-1}		
1	2	3	4	5	6	7	8
0 2 ⁻ A ₂	429.24	419.73	425.64	425.82	424.17	430.40	–
0 2 ⁻ E	429.30	419.73	425.64	425.82	424.17	430.40	–
1 1 ⁺ A ₁	439.80	421.06	436.63	452.94	454.53	443.93	–
1 1 ⁺ E	439.80	421.08	436.64	452.95	454.54	443.95	–
2 0 ⁺ A ₁	456.93	472.26	488.92	490.63	517.06	472.33	–
2 0 ⁺ E	456.94	472.40	489.01	490.77	571.17	472.45	–
2 0 ⁻ A ₂	465.42	475.49	501.28	495.21	529.86	480.61	–
2 0 ⁻ E	465.53	475.64	501.36	495.35	529.95	480.75	–

Analysis of the data given in columns 2 and 4 of table 1 indicates excellent agreement in the values of the calculated energies of torsional states of the hydroxyl group obtained in this work and in [19], despite the different approaches to compiling the vibrational Schrödinger equation and a different number of points, in which the calculations of the potential energy were carried out. Comparable inferences can be made by analysing the data in columns 2 and 7 of table 2, where the calculations took into account the ZPVE in the harmonic approximation at the MP2/Aug-cc-pVTZ level of theory.

If we now compare the results discussed above with experimental data, it is clear that taking into account ZPVE in the harmonic approximation lowers the accuracy of the calculated tunneling frequency in the ground vibrational state (10.978 [19] and 11.239 cm^{-1}) in comparison with the experimental value (14.97 cm^{-1}). It should be noted that in the case of neglecting the ZPVE, the calculated value of the tunneling frequency of the hydroxyl group in the ground state (14.805 [19] and 14.621 cm^{-1}) is in excellent agreement with the experimental value. The work [19] also gives the experimental values of the first excited torsional states of the hydroxyl group 0 1⁺ – 130.0 and 0 1⁻ – 191.0 cm^{-1} , but it is not clear from which work these data were taken since the work [18] does not present the torsion-rotational transitions between states 0 0⁺, 0 0⁻ on one hand and 0 1⁺, 0 1⁻ on the other hand. The work [18] also provides the experimentally obtained value of the tunneling frequency of the methyl group in the ground state ($7.45 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$). As can be seen from tables 1 and 2, the corresponding calculated values of the tunneling frequencies of the methyl group, presented in the second columns with and without ZPVE, are respectively equal to $1.8 \cdot 10^{-4}$ and $1.7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. These values are much closer to the experimental in comparison with the result obtained in [19] ($1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). Note also that the computed value of the tunneling frequency of the hydroxyl group in the ground state, obtained at the MP2/CBS level of theory without taking into account the ZPVE, turns out to be overvalued (22.01 cm^{-1}) in comparison with the experimental one.

Now we turn to the analysis of the results, which take into account the ZPVE in the anharmonic approximation (see table 2). As can be seen from the data in columns 2, 3, and 5 of table 2, the transition to the anharmonic approximation of the ZPVE in combination with the CCSD(T)/Aug-cc-pVTZ level of the theory leads to a further decrease in the calculated tunneling frequency of the hydroxyl group in the ground state to 8.7 cm^{-1} and up to 7.21 cm^{-1} in the case of determining the value of the torsional coordinate by the second method. This leads to a further discrepancy with the experimental data. In this case, the calculated value of the energy of the 0 1⁺ torsional state (129.99 cm^{-1}) fully matches with the experimental value (130.0 cm^{-1}). Also, the computed value of the tunneling frequency of the methyl group ($8.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$) turns out to be very close to the experimental one. In calculations at the MP2/CBS theory level of theory, the situation is different. As in the previous case, taking into account ZPVE in the anharmonic approximation and determining the values of the torsion angle θ by the second method reduces the tunneling frequency of the hydroxyl group to 15.97 and 13.91 cm^{-1} , which suggests that taking the ZPVE into account improves the predictive ability of the approach at this level theory. Also, according to the data in column 6 of table 2, it can be argued that in the latter case, excellent agreement is achieved in the calculated value of the 0 1⁻ energy of the excited torsional state of the hydroxyl group (191.60 cm^{-1}) with the experimental value (191.00 cm^{-1}). However, there is a big deviation in the calculated energy of the torsional state 0 1⁺ (110.54 cm^{-1}) from the experimental value (130.00 cm^{-1}).



The computed value of the tunneling frequency of the methyl group ($8.9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$) is also in good agreement with the experimental one ($7.45 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$). In summary, relying on the most assuredly established value of the tunneling frequency of the hydroxyl group in the ground vibrational state of the MHP molecule, it can be argued that taking into account the ZPVE, both in the harmonic and, to a greater extent, in the anharmonic approximation in combination with the CCSD(T)/Aug-cc-pVTZ level of theory worsens the agreement with the experimental result. However, in the case of taking into account the ZPVE, both in the harmonic and in the anharmonic approximation in combination with the MP2/CBS level of theory, the opposite is true.

Conclusions

The energies of the torsional states of the hydroxyl and methyl groups in the MHP molecule were calculated at two levels of theory (CCSD(T)/Aug-cc-pVTZ and MP2/CBS) with and without taking into account the ZPVE, calculated in both harmonic and anharmonic approximations. Additionally, the values of the torsional coordinate of the methyl group were determined in two ways. For several variants of the calculation, good agreement was obtained with the previously performed calculations presented in [19] as well as with the experimentally established values of the tunneling frequencies of hydroxyl and methyl groups in the ground vibrational state.

It is shown that taking into account the ZPVE in the harmonic and, to a greater extent, in the anharmonic approximation leads to a decrease in the calculated frequency of O—H group tunneling in the ground vibrational state of the MHP molecule in calculations at MP2/CBS level of the theory that significantly improves the agreement with the experimental value.

It was found that in the second method for determining the value of the torsional coordinate of the methyl group, the calculated values of the energies of the torsional states of the hydroxyl group, as expected, change insignificantly.

More accurate conclusions in regards to the efficiency of taking into account ZPVE when calculating the energies of torsional states can be made after registering low-temperature, low-frequency ($10\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$) torsion-rotational IR spectra of the MHP molecule in the gas phase.

References

1. Matthews J, Sinha A, Francisco JS. Unimolecular dissociation and thermochemistry of CH_3OOH . *Journal of Chemical Physics*. 2005;122(22):221101. DOI: 10.1063/1.1928228.
2. Pitsevič GA, Kozlovskaya EN, Malevich AE, Doroshenko IYu, Satsunkevich VS, Pettersson LGM. Some useful correlations for H-bonded systems. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2020;696(1):15–28. DOI: 10.1080/15421406.2020.1731090.
3. Morgan RB, Jackson AV. Measurements of gas-phase hydrogen peroxide and methyl hydroperoxide in the coastal environment during the PARFORCE project. *Journal of Geophysical Research*. 2002;107(D19):8109. DOI: 10.1029/2000JD000257.
4. Snow JA, Heikes BG, Shen H, O'Sullivan DW, Fried A, Walega J. Hydrogen peroxide, methyl hydroperoxide and formaldehyde over North America and the North Atlantic. *Journal of Geophysical Research*. 2007;112(D12):D12S07. DOI: 10.1029/2006JD007746.
5. Zhang X, He SZ, Chen ZM, Zhao Y, Hua W. Methyl hydroperoxide (CH_3OOH) in urban, suburban and rural atmosphere: ambient concentration, budget, and contribution to the atmospheric oxidizing capacity. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2012;12:8951–8962. DOI: 10.5194/acp-12-8951-2012.
6. Subbaratnam NR, Calvert JG. The mechanism of methyl hydroperoxide formation in the photooxidation of azomethane at 25° . *Journal of the American Chemical Society*. 1961;84(7):1113–1118. DOI: 10.1021/ja00866a010.
7. Kirk AD. The thermal decomposition of methyl hydroperoxide. 1965;43(8):2236–2242. *Canadian Journal of Chemistry*. DOI: 10.1139/v65-301.
8. DeCorpo JJ, McDowell MV, Sheinson RS, Wyatt JR. Quantitative measurement of methyl hydroperoxide in the acetaldehyde cool flame. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1974;14:533–534. DOI: 10.1039/C39740000533.
9. Davies DM, Deary ME. A convenient preparation of aqueous methyl hydroperoxide and a comparison of its reactivity towards triacetylenediamine with that of other nucleophiles: the mechanism of peroxide bleach activation. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 1992;2:559–562.
10. Kamboures MA, Nizkorodov SA, Gerber RB. Ultrafast photochemistry of methyl hydroperoxide on ice particles. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2010;107(15):6600–6604. DOI: 10.1073/pnas.0907922106.
11. Ignatov SK, Gadzhiev OB, Kulikov MYu, Pitrov AI, Razuvaev AG, Gand M, et al. Adsorption of methyl hydroperoxide (CH_3OOH) on water ice. Theoretical study with systematic assessment of coordination modes. *Journal of Physical Chemistry C*. 2011;115(18):9081–9089. DOI: 10.1021/jp112177x.
12. Epstein SA, Shemesh D, Tran VT, Nizkorodov SA, Gerber RB. Absorption spectra and photolysis of methyl peroxide in liquid and frozen water. *Journal of Physical Chemistry A*. 2012;116(24):6068–6077. DOI: 10.1021/jp211304v.
13. Homitsky SC, Dragulin SM, Haynes LM, Hsieh S. O—H stretch overtone excitation in methyl and ethyl hydroperoxides. *Journal of Physical Chemistry A*. 2004;108(44):9492–9499. DOI: 10.1021/jp047455l.
14. Haynes LM, Vogelhuber KM, Pippen JL, Hsieh S. Effects of torsion on O—H stretch overtone spectra and direct overtone photolysis of methyl hydroperoxide. *Journal of Chemical Physics*. 2005;123(23):234306. DOI: 10.1063/1.2139673.
15. Matthews J, Sinha A, Francisco JS. The importance of weak absorption features in promoting tropospheric radical production. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2005;102(21):7449–7452. DOI: 10.1073/pnas.0502687102.



16. Matthews J, Martinez-Avilés M, Francisco JS, Sinha A. Probing OH stretching overtones of CH₃OOH through action spectroscopy: influence of dipole moment dependence on HOOC torsion. *Journal of Chemical Physics*. 2008;129(7):074316. DOI: 10.1063/1.2967185.
17. Matthews J, Sinha A. Rotational contour analysis of jet-cooled methyl hydroperoxide action spectra in the region of the 2ν(OH) and 3ν(OH) bands. *Journal of Physical Chemistry A*. 2009;113(47):13100–13112. DOI: 10.1021/jp902146z.
18. Tyblewski M, Ha T-K, Meyer R, Bauder A, Blom CE. Microwave and millimeter-wave spectra, electric dipole moment, and internal rotation effects of methyl hydroperoxide. *Journal of Chemical Physics*. 1992;97(9):6168–6180. DOI: 10.1063/1.463725.
19. Dalbouha S, Senent ML, Komiha N. Theoretical spectroscopic characterisation at low temperatures of methyl hydroperoxide and three S-analogs. *Journal of Chemical Physics*. 2015;142(7):074304. DOI: 10.1063/1.4907941.
20. Senent ML, Puzzarini C, Hochlaf M, Domínguez-Gómez R, Carvajal M. Theoretical spectroscopic characterisation at low temperatures of S-methyl thioformate and O-methyl thioformate. *Journal of Chemical Physics*. 2014;141(10):104303. DOI: 10.1063/1.4894487.
21. Lukka TJ. A simple method for the derivation of exact quantum-mechanical vibration – rotation Hamiltonians in terms of internal coordinates. *Journal of Chemical Physics*. 1995;102(10):3945–3955. DOI: 10.1063/1.468571.
22. Makarewicz J, Skalozub A. Exact quantum mechanical kinetic energy operator in valence coordinates for internal motions of a polyatomic molecule. *Chemical Physics Letters*. 1999;306(5–6):352–356. DOI: 10.1016/S0009-2614(99)00466-2.
23. Pitsevich GA, Malevich AE. Features of the interaction of hydroxyl and methyl tops in the ethanol molecule: 2D-calculation of the torsion energy levels. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2015;82(4):540–553. DOI: 10.1007/s10812-015-0143-7.
24. Pitsevich G, Malevich A, Zheutok V, Khrapunova A, Sapeshka U. Torsional vibrations of two thiol groups in the HSOSH, DSOSH, and DSOSD molecules: 2D PES study in CBS limit. *Vibrational Spectroscopy*. 2021;113:103208. DOI: 10.1016/j.vibspec.2021.103208.
25. Pitsevich GA, Malevich AE, Kisuryna DG, Ostyakov AA, Sapeshka UU. Torsional states and tunneling probability in HOSOH, DOSOD and DOSOH molecules analyzed at the CBS limit. *Journal of Physical Chemistry A*. 2020;124(42):8733–8743. DOI: 10.1021/acs.jpca.0c06411.
26. Pitsevich GA, Malevich AY, Sapeshko VV. The hydroxyl groups internal rotations in a methanediol molecule. *Journal of Molecular Spectroscopy*. 2019;360:31–38. DOI: 10.1016/j.jms.2019.04.013.
27. Wilson EBJr, Decius JJC, Cross PC. *Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra*. New York: McGraw-Hill; 1955. 388 p.
28. Wilson EBJr. Some mathematical methods for the study of molecular vibrations. *Journal of Chemical Physics*. 1941;9(1):76–84. DOI: 10.1063/1.1750829.
29. Pitsevich GA, Malevich AE, Sapeshka UU. The torsional spectrum of the hydrogen trioxide molecule. *Chemical Physics*. 2020; 530:110633. DOI: 10.1016/j.chemphys.2019.110633.
30. Pitsevich GA, Malevich AE, Markovich FV, Sapeshka UU. Barriers to internal rotation and tunnelling splittings of the torsional states in the HO(CH₂)OH, DO(CH₂)OH and DO(CH₂)OD molecules. *Molecular Physics*. 2020;118(17):e1746425. DOI: 10.1080/00268976.2020.1746425.
31. Pitsevich GA, Malevich AE, Kisuryna DG, Vasilevsky AU, Vasilevich AS, Sapeshka UU, et al. Quantum aspects of torsional vibrations in the HO₃H, DO₃H and DO₃D molecules. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2020; 239:118209. DOI: 10.1016/j.saa.2020.118209.
32. Lanczos C. Discourse on Fourier series. Edinburgh: Oliver and Boyd; 1966. 255 p.
33. Pitsevich GA, Malevich AE. Simple method of the formation of the Hamiltonian matrix for some Schrödinger equations describing the molecules with large amplitude motions. *Optics and Photonic Journal*. 2012;2(4):332–337. DOI: 10.4236/opj.2012.24041.
34. Pitsevich GA, Malevich AE. Comparison of the Fourier and discrete-variable-representation methods in the numerical solution of multidimensional Schrödinger equations. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2016;82(6):893–900. DOI: 10.1007/s10812-016-0200-x.
35. Hetzer G, Pulay P, Werner H-J. Multipole approximation of distant pair energies in local MP2 calculations. *Chemical Physics Letters*. 1998;290(1):143–149. DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00491-6.
36. Schütz M, Hetzer G, Werner H-J. Low-order scaling local electron correlation methods. I. Linear scaling local MP2. *Journal of Chemical Physics*. 1999;111(13):5691–5705. DOI: 10.1063/1.479957.
37. Kendall RA, Dunning TH, Harrison RJ. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *Journal of Chemical Physics*. 1992;96(9):6796–6806. DOI: 10.1063/1.462569.
38. Woon DE, Dunning TH. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. *Journal of Chemical Physics*. 1993;98(2):1358–1371. DOI: 10.1063/1.464303.
39. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. *Gaussian 09, revision A.1*. Wallingford: Gaussian Inc.; 2009.
40. Halkier A, Helgaker T, Jørgensen P, Klopper W, Koch H, Olsen J, et al. Basis-set convergence in correlated calculations on Ne, N₂, and H₂O. *Chemical Physics Letters*. 1998;286(3):243–252. DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00111-0.
41. Okoshi M, Atsumi T, Nakai H. Revisiting the extrapolation of correlation energies to complete basis set limit. *Journal of Computational Chemistry*. 2015;36(14):1075–1082. DOI: 10.1002/jcc.23896.
42. Raghavachari K, Trucks GW, Pople JA, Head-Gordon M. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories. *Chemical Physics Letters*. 1989;157(6):479–483. DOI: 10.1016/S0009-2614(89)87395-6.
43. Scuseria GE. Analytic evaluation of energy gradients for the singles and doubles coupled cluster method including perturbative triple excitations: theory and applications to FOOF and Cr₂. *Journal of Chemical Physics*. 1991;94(1):442–447. DOI: 10.1063/1.460359.
44. Bunker PR, Jensen P. *Molecular symmetry and spectroscopy*. Ottawa: NRC Research Press; 1998. [771 p].

Received 13.04.2021 / revised 09.05.2021 / accepted 12.05.2021.

УДК 538.91

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ЗАЭВТЕКТИЧЕСКОГО СИЛУМИНОВОГО СПЛАВА Al – 20Si ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ КОМПРЕССИОННЫМИ ПЛАЗМЕННЫМИ ПОТОКАМИ

**В. И. ШИМАНСКИЙ¹⁾, А. ЕВДОКИМОВС¹⁾,
Н. Н. ЧЕРЕНДА¹⁾, В. М. АСТАШИНСКИЙ²⁾, Е. А. ПЕТРИКОВА³⁾**

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси,
ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск, Беларусь

³⁾Институт сильноточной электроники, Сибирское отделение РАН,
пр. Академический, 2, корп. 3, 634055, г. Томск, Россия

Образец цитирования:

Шиманский ВИ, Евдокимовс А, Черенда НН, Асташинский ВМ, Петрикова ЕА. Структурно-фазовое состояние заэвтектического силуминового сплава Al – 20Si после воздействия компрессионными плазменными потоками. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2021;2:25–33 (на англ.).

<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-2-25-33>

For citation:

Shymanski VI, Jevdokimovs A, Cherenda NN, Astashynski VM, Petrikova EA. Structure and phase composition of hypereutectic silumin alloy Al – 20Si after compression plasma flows impact. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2021; 2:25–33.

<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-2-25-33>

Авторы:

Виталий Игоревич Шиманский – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры физики твердого тела физического факультета.

Антонс Евдокимовс – студент физического факультета. Научный руководитель – В. И. Шиманский.

Николай Николаевич Черенда – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры физики твердого тела физического факультета.

Валентин Миронович Асташинский – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор физико-математических наук; заместитель директора по научной работе и инновационной деятельности.

Елизавета Алексеевна Петрикова – младший научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники.

Authors:

Vitali I. Shymanski, PhD (physics and mathematics), docent; associate professor at the department of solid-state physics, faculty of physics.

shymanskiv@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0003-2956-3328>

Antons Jevdokimovs, student at the faculty of physics.

jevdokimovanton@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-4577-7230>

Nikolai N. Cherenda, PhD (physics and mathematics), docent; associate professor at the department of solid-state physics, faculty of physics.

cherenda@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-2394-5117>

Valiantsin M. Astashynski, corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (physics and mathematics); vice-director on science and innovations.

ast@hmti.ac.by

<https://orcid.org/0000-0001-5297-602X>

Elizaveta A. Petrikova, junior researcher at the laboratory of plasma-emission electronics.

elizmarkova@yahoo.com

<https://orcid.org/0000-0002-1959-1459>



В работе представлены результаты исследования структуры и фазового состава заэвтектического силуминового сплава с содержанием кремния 20 ат. % после высокоэнергетического импульсного воздействия компрессионными плазменными потоками. Обнаружено, что при воздействии плазменными потоками с режимами, обеспечивающими плотность поглощаемой энергии 25–40 Дж/см², происходит модифицирование приповерхностного слоя сплава толщиной до 30–32 мкм, в котором реализуются процессы плавления и последующего скоростного охлаждения. С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что в модифицированном слое заэвтектического силуминового сплава формируется мелкокристаллическая фаза кремния, присутствующая в эвтектической смеси Al – Si, а также крупнокристаллическая фаза кремния, представленная первичными кристаллами. Полученные результаты позволяют разработать способ наноструктурирования кремния в заэвтектических силуминах для повышения износостойкости изготавливаемых изделий.

Ключевые слова: заэвтектический силуминовый сплав; кремний; модифицирование поверхности; компрессионные плазменные потоки; рентгеноструктурный анализ; микронапряжения.

Благодарность. Работа выполнена в рамках международного проекта при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № T19PM-091).

STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF HYPEREUTECTIC SILUMIN ALLOY Al – 20Si AFTER COMPRESSION PLASMA FLOWS IMPACT

V. I. SHYMANSKI^a, A. JEVDOKIMOV^a,
N. N. CHERENDA^a, V. M. ASTASHYNSKI^b, E. A. PETRIKOVA^c

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bA. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Sciences of Belarus,
15 P. Broŭki Street, Minsk 220072, Belarus

^cInstitute of High-Current Electronics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
2 Akademicheskii Avenue, 3 building, Tomsk 634055, Russia

Corresponding author: V. I. Shymanski (shymanskiv@mail.ru)

The results of structure and phase composition investigation in hypereutectic silumin alloy with 20 at. % Si content after high-energy pulsed compression plasma flows impact are presented in the work. The compression plasma flows impact with an absorbed energy density 25–40 J/cm² allows to modify the sub-surface layer with a thickness up to 30–32 μm due to its melting and high rate solidification. By means of X-ray diffraction method, it was found the formation of two silicon phases with different grain sizes. The high-dispersed structure of silicon is presented in the Al – Si eutectic while the silicon phase with coarse grains exists in the primary crystals. The obtained results are the basis for a new method development for nanostructuring of the surface layers of hypereutectic silumin alloys increasing its wear resistance.

Keywords: hypereutectic silumin alloy; silicon; surface modification; compression plasma flows; X-ray diffraction; microstrains.

Acknowledgements. This work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research and Russian Foundation for Basic Research (project No. T19PM-091).

Introduction

Aluminum- and silicon-based alloys (silumins) are widespread materials in machining, aviation, household appliance production. Moreover, silumins are the main materials for pistons of internal combustion engines. Such wide range of silumins usages is due to low specific weight, high wear resistance and good casting properties. In dependence on silicon content the silumins are divided in three main groups: i) hypoeutectic alloys (Si content is less than 12 at. %), ii) eutectic alloys (Si content is 12–13 at. %) and iii) hypereutectic alloys (Si content is more than 13 at. %). Though, the hypoeutectic and eutectic alloys have more practical applications, increase in Si content more than 13 at. %, i. e. transition to the hypereutectic region of the alloys, will allow to rise wear resistance of the details and decrease its thermal expansion coefficient [1–7]. It makes the hypereutectic Al – Si alloys more promising materials for practical purposes.



Nevertheless, the usage of the Al – Si alloys with a high Si concentration has some difficulties and limitations connected to presence of coarse particles of primary silicon which are sources of the internal mechanical stress. The particles of primary silicon result in destroying of the material during exploiting. Besides, aluminum and silicon have limited mutual solubility in solid phase that is a reason of pores formation after casting. When being in liquid phase, donor-acceptor bond arises between aluminum and silicon atoms that results in growth of strong bonded silicon clusters. The electron density around the silicon atoms rises and prevents from the penetration other silicon atoms into the clusters. So, the excess in silicon atoms is deleted from the liquid solution, and the primary silicon crystals grow. Due to different values of the thermal expansion coefficient of silicon and aluminum-silicon eutectic mixture there is a lot of pores in the solidified structure of silumin alloy. High porosity degrades the mechanical properties of the Al – Si alloy, which makes it difficult to use. To solve this problem, the silumins are alloyed with different elements to reduce the heterogeneity of the structure. For example, Mg is used because of formations of silicide Mg_2Si which dissolves during annealing and the elements forming it diffuse into a solid solution. After aging, dispersed particles are released and provide the hardening effect.

In this work, it is proposed to use the method of surface treatment with a high-energy compression plasma flow for a hypereutectic silumin alloy obtained by the traditional casting method. The high-energy pulsed plasma exposure is known to melt the near-surface layer of the sample for homogenising the elemental composition and forming nonequilibrium phases as oversaturated solid solutions and intermetallic compounds after nonequilibrium crystallisation conditions [8–10]. The described phenomena make it possible to improve the mechanical characteristics of the modified alloy and increase its wear resistance. The structure state of the hypereutectic silumin alloy with Si content of 44 at. % (Al – 44Si) was modified that was described in [11].

The main aim of this work was to find the main features of structure changes in a hypereutectic silumin alloy containing 20 at. % of silicon caused by the action of compression plasma flows with different densities of absorbed energy.

Experimental

The objects of the study were samples of the hypereutectic silumin alloy with a silicon content of 20 at. % (Al – 20Si) in the form of round plates with a diameter of 30 mm and a thickness of 2 mm. The samples were made by casting processes [12].

The surface of the plates was subjected to the action of compression plasma flows (CPF) generated in a magnetoplasma compressor of compact geometry. The treatment was carried out in the residual gas mode when the previously evacuated vacuum chamber was filled with a plasma-forming gas (nitrogen) to a pressure of 1.3 kPa (10 Torr). By varying the distance (L) between the sample surface and the electrodes from 6 to 14 cm, as well as varying the voltage across the capacitor system from 3.0 to 4.0 kV, the energy density absorbed by the sample surface layer (Q) was changed. The surface was modified by three successive pulses to make the influence more uniform. The duration of each pulse was 100 μ s and the interval between them was 10–15 s.

The phase composition of the modified samples was determined using X-ray diffraction analysis on the Ultima IV diffractometer (*Rigaku*, Japan) in the Bragg – Brentano geometry (θ – 2θ geometry) using a copper radiation ($\lambda = 0.154\,178$ nm). Registration of the X-ray diffraction patterns was carried out at a detector movement speed of 2 degrees per minute and the discreteness of the intensity registration was 0.05 degrees. The analysis of the surface morphology and microstructure of cross-sectional sections of the hypereutectic silumin alloys after the CPF influence was carried out using optical microscopy on the MI-1 microscope (Belarus).

Results and discussions

The interaction of the compression plasma flow with the surface of a solid can be explained by a liquid model [13], in which the plasma flow is considered as a continuous medium flowing around the surface of the sample. In this case, there is a partial transition of the plasma flow energy to the thermal energy of the solid target. It is the heat energy that provides heating of the near-surface layer of the material and controls the structural changes in it. To determine the value of the absorbed energy density, calorimetric studies were carried out on the samples of unalloyed aluminum. The results of calorimetric tests are shown in fig. 1. It can be seen from the obtained data that the values of the voltage on the capacitors system in the magnetoplasma compressor used in the experiment as well as the distances L , provide the density of the absorbed energy in the range from 25 to 40 J/cm², which are enough for melting the near-surface layer. When the plasma flow moves to the surface of the sample, at the moment of interaction with a target, the plasma spreads over the surface resulting in mixing of the melted state due to its tangential velocity. Because of hydrodynamic motion of the melt, the components of the Al – Si alloy, being in a liquid state, are mixed to each other resulting in homogenisation of the elemental composition. After



finishing of the plasma pulse, fast crystallisation with a high cooling rate of the molten near-surface layer takes place due to intense heat transfer towards the unmelted volume. The hydrodynamic mixing of the components of the hypereutectic silumin alloy and its subsequent fast crystallisation prevent from the silicon localisation in coarse grains and reduce the size of the primary crystals.

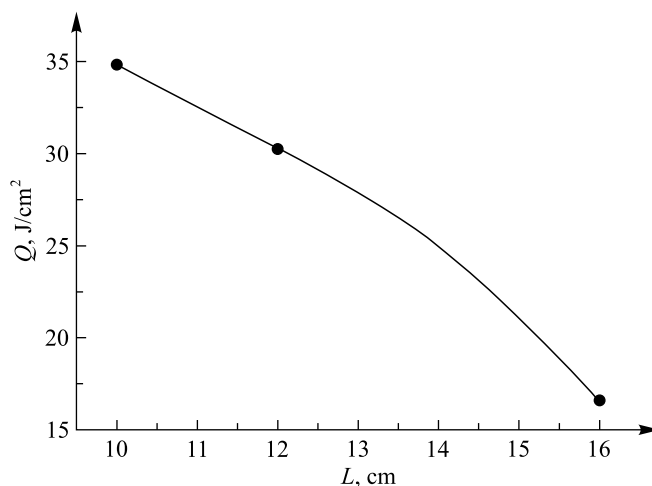


Fig. 1. Dependence of the absorbed energy density in the surface layer of aluminum on the distance between the sample and electrode during the CPF impact ($U = 4.0$ kV)

The thickness of the melted layer in the silumin alloys after plasma treatment was determined by means of optical microscopy (fig. 2). The near-surface homogeneous layer with a constant thickness is clearly visible on the images. This layer was formed after crystallisation and has a thickness of 30–32 μm for the samples treated with CPF at $U = 4.0$ kV and L is equal 6 and 10 cm ($Q = 35\text{--}40$ J/cm²), and about 25 μm for the samples treated at $U = 4.0$ kV and $L = 14$ cm ($Q = 25$ J/cm²). A fall in the depth of the melted layer with a decrease in the absorbed energy density is a result of the lower temperature reached on the surface of the silumin alloy specimen. It should be noted that there are no any coarse inclusions of primary silicon in the melted layer. Such inclusions are clearly visible in the structure of the initial state of the alloy (underneath of the modified layer).

The phase composition of the silumin samples after the CPF treatment was determined by means of X-ray diffraction (XRD) analysis (fig. 3 and 4). According to the obtained XRD patterns, only two phases (silicon and aluminum) were revealed in the analysed near-surface layer of the hypereutectic silumin alloy treated by the CPF at all used regimes.

The depth (H) of the layer analysed by the X-ray diffraction is calculated by the following expression [14]:

$$H = \frac{K \sin(2\theta - \alpha) \sin \alpha}{\mu \sin(2\theta - \alpha) + \sin \alpha}, \quad (1)$$

where K is the constant value ($K = 5$); μ is the linear coefficient of the X-rays absorption; θ is the diffraction angle; α is the incident angle. For the silumin alloy as a composite material the linear absorption coefficient μ was calculated as an effective value additively taking into account the contribution of each element: $\mu = 0.2\mu_{\text{Si}} + 0.8\mu_{\text{Al}}$. After calculation the effective coefficient equals to $\mu = 1.34 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$. In the experiments we used the symmetric mode of the X-ray registration, therefore the condition $\alpha = \theta$ was satisfied, and the expression (1) can be written in the following form:

$$H = \frac{K \sin \theta}{2\mu}. \quad (2)$$

Thus, the depth of the analysed layer with X-ray beam ranges from 30 μm (at low diffraction angles) to 140 μm (at large diffraction angles). From a comparison of the obtained values to the depth of the melted layer (see fig. 2) it can be seen that the diffraction lines registered at small diffraction angles correspond to crystallographic reflections in the phases contained mainly in the melted modified layer. However, the diffraction lines at large diffraction angles are superpositions of the reflections from both the modified near-surface melted layer and the underlying unmodified layer. In this regard, for further analysis of the CPF effect on the structure of the silumin alloy we used diffraction lines at small diffraction angles.

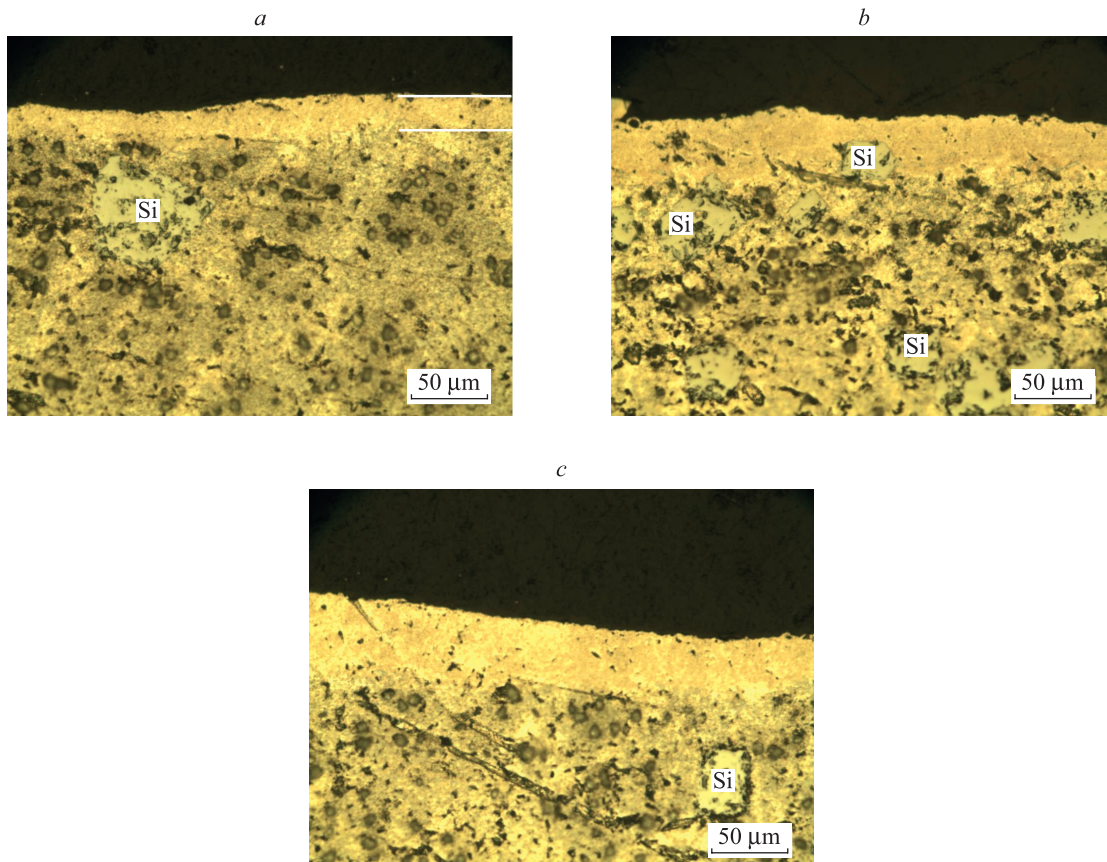


Fig. 2. Optical images of the cross-sections of the samples of Al – 20Si alloy after CPF impact at $U = 4.0$ kV and L is equal 14 cm (a), 10 cm (b), 6 cm (c). The primary crystals of silicon are detected on the pictures

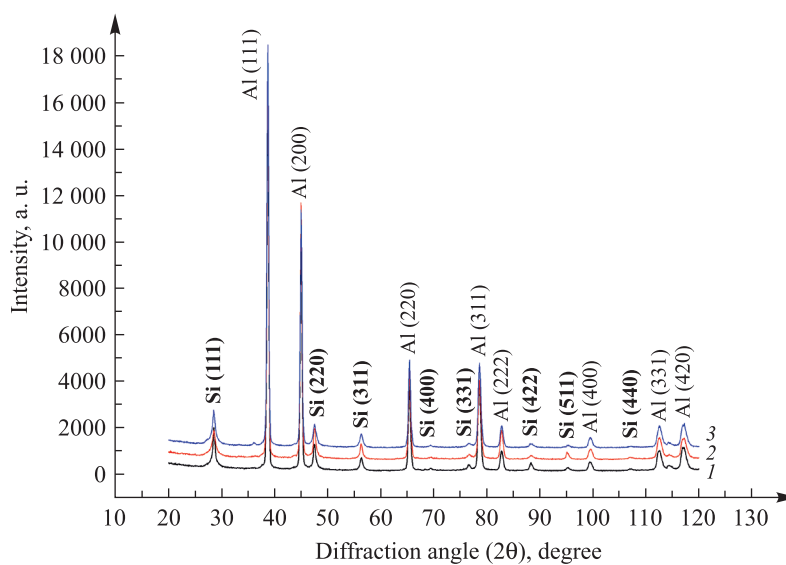


Fig. 3. XRD patterns of the Al – 20Si alloy after the CPF impact at $U = 4.0$ kV as-received state (1), and L is equal 14 cm (2), 10 cm (3), 6 cm (4)

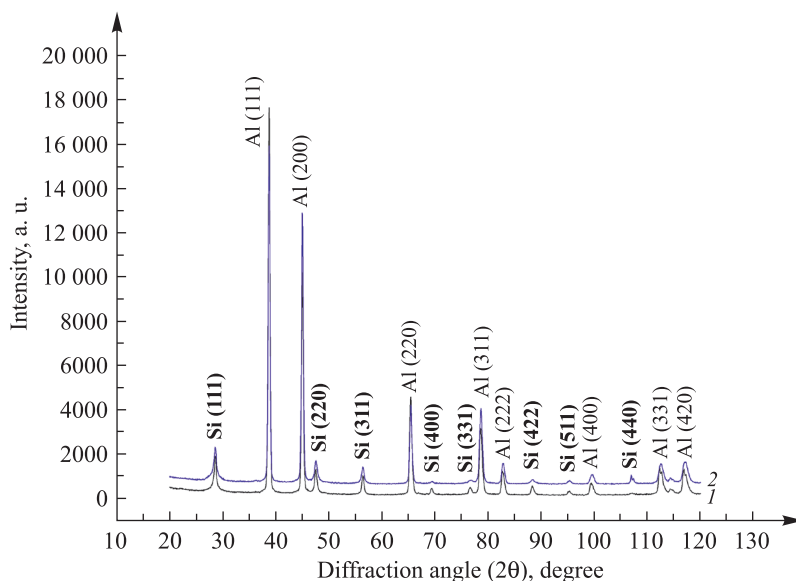


Fig. 4. XRD patterns of the Al – 20Si alloy after the CPF impact at $U = 3.0$ kV and L is equal 14 cm (1), 6 cm (2)

A detailed analysis of the diffraction lines of silicon, for example, the lines (111), (220) or (311) of the silumin alloy samples after the CPF impact allows to notice their broadening which is especially clearly manifested near the base of the diffraction lines. The mathematical deconvolution of the experimentally obtained diffraction lines according to Gaussian curves shown that they are a superposition of two diffraction lines, each of them referring to reflections from the crystallographic planes of silicon, but with different widths at half maximum (fig. 5). It should be noted that such broadening of diffraction lines is not observed on the X-ray diffraction patterns of the initial sample that indicates the effect of plasma exposure and is associated with the effect of melting and crystallisation of the near-surface layer. It can be seen from the obtained X-ray diffraction patterns that the surface melting of the Al – 20Si silumin alloy occurs under all selected modes of the plasma exposure. The detected shape of the diffraction lines of silicon indicates its presence in two phase states. During the crystallisation of a hypereutectic silumin alloy, an eutectic mixture containing silicon and aluminum as well as the primary silicon crystallites is known to be formed. The amount of the primary crystals is determined by the excess of the silicon concentration in comparison with the eutectic composition: $(Al + Si) \rightarrow (AlSi)_{eut} + Si_{(l)}$. Then, it can be assumed that two detected silicon phases are silicon presented in both eutectic Si_{eut} and primary crystallites $Si_{(l)}$.

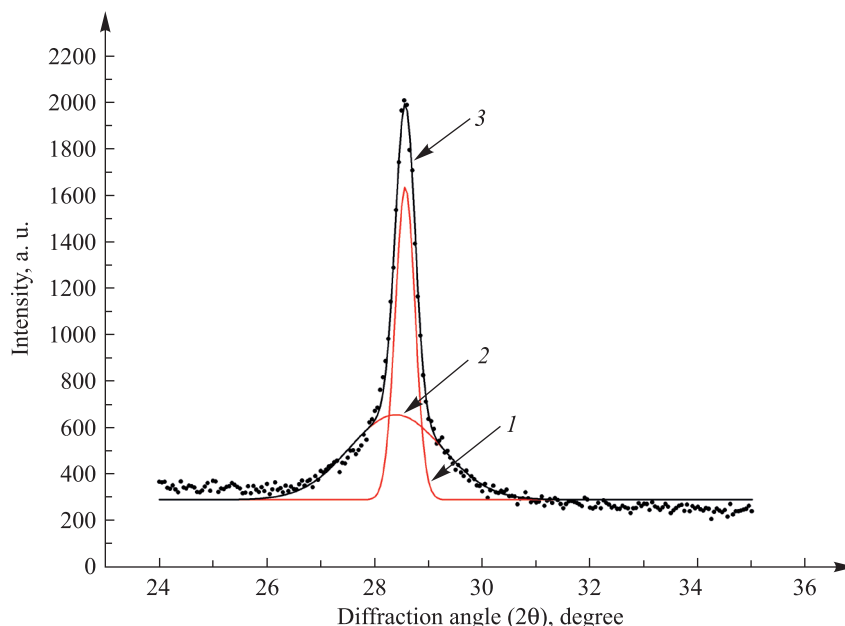


Fig. 5. Fitting of the (111) Si diffraction line of the Al – 20Si alloy after the CPF impact:
1 – the component of the silicon with coarse grains; 2 – the component of the silicon with dispersed grains;
3 – superposition of two components (the points show the experimental curve)



The broadening of diffraction lines is known to be mainly caused by two factors: i) the dispersion of the grain size; ii) the residual mechanical microstresses. Both of these factors introduce the additive contribution to the total broadening. The Williamson – Hall method can be used to separate these effects [15; 16]. According to this method, the microdeformation of the crystal lattice ε and the size of the coherent scattering blocks D , the real broadening of the diffraction line β , as well as the diffraction angle θ are related to each other by the following expression:

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta. \quad (3)$$

The real broadenings of the diffraction lines were determined as the difference between the full width at half maximum in the analysed samples and the instrumental line width of 0.08 degree. When plotting the functional dependence $\beta \cos \theta = f(\sin \theta)$, the sizes of the coherent scattering blocks D as well as the magnitude of the microstrains in the silicon crystal lattice were calculated. The results are presented in table.

**Microstrains and dimensions
of coherent scattering blocks in silicon phases**

Mode of the CPF impact		Fine-crystalline silicon		Coarse-crystalline silicon	
U , kV	L , cm	ε , %	D , nm	ε , %	D , nm
4.0	14	–0.2	5.9	0.01	33
4.0	10	–0.5	4.7	0.08	53
4.0	6	–0.7	4.1	–0.03	24
3.0	14	–1.1	3.7	–0.1	23
3.0	6	–0.5	4.1	0.0002	26

According to the obtained results, one of the silicon phases is characterised by very small sizes of coherent scattering blocks, which are in the range from 3.7 to 5.9 nm (fine-crystalline silicon), while the sizes in the second silicon phase reach 53 nm (coarse-crystalline silicon).

The integral intensity of the diffraction line is determined by the volume fraction of the phase and is a product of a number of factors, including the structural, atomic, temperature factors, as well as the repeatability, absorption, and Lorentz factors [17]. All of these factors depend on the structure of the analysed phase, the diffraction angle and the properties of the atoms included in the phase. Two detected silicon phases (eutectic silicon Si_{eut} and silicon in the form of primary crystallites $Si_{(p)}$) have identical crystal structure and atomic composition, so, when analysing two diffraction lines located at the same diffraction angles, the ratio between their integral intensities can show the volume ratio of the phases in the analysed layer. As a result of estimation, the volume content of silicon with a coherent scattering blocks size of 3.7–5.9 nm is 11–12 % which corresponds to the eutectic concentration of silicon in the Al – Si alloy. Moreover, it indicates that it is silicon in the eutectic mixture that is formed in the nanocrystalline structure form (fine-crystalline silicon). The volume fraction of the primary silicon crystallites is 8–9 % and, according to the results presented in table 1, this silicon phase has larger coherent scattering blocks size. The effect of nanostructuring of silicon was also observed earlier in the silumin alloys of eutectic composition when exposed to pulsed electron beams [18]. Separation of the silicon crystallites both in the eutectic mixture and in the primary crystals is most likely associated with the effect of rapid crystallisation during cooling the melt after plasma exposure. The silicon in the eutectic mixture contacts with the aluminum which has a higher thermal conductivity compared to the silicon one. As a result, the rate of heat transfer from silicon crystallites in the eutectic mixture increases in comparable to the heat transfer in the primary silicon crystals. This effect provides a higher level of the dispersion in the eutectic mixture.

The lattice parameter of aluminum determined from the XRD results is 0.404 nm and does not depend on the value of the absorbed energy density of the CPF treatment.

However, the lattice parameter of primary silicon crystals $Si_{(p)}$ is 0.541 nm and is 0.545 nm for silicon in the eutectic mixture Si_{eut} . The standard value of the lattice parameter of silicon is 0.543 nm. The obtained values of the lattice parameters for silicon phases do not practically depend on the modes of the plasma impact. Thus, the effect of separation of silicon into two phases is observed, i. e. one phase has a reduced lattice parameter and the second one has an increased lattice parameter with respect to the standard value. First of all, when excluding the influence of point defects that can be present in both phases of silicon, we can expect the influence of aluminum atoms on the crystal structure of the silicon. Indeed, the atomic radius of aluminum is 143 pm, while it is 132 pm for silicon. Therefore, an increase in the lattice parameter of the fine-crystalline phase may occur due to the partial penetration of aluminum atoms into the silicon lattice, which are placed directly in the



eutectic mixture with alternating Si and Al phases. According to the equilibrium binary state diagram [19], the solubility of aluminum in silicon is extremely low and does not exceed 0.016 at. %, however, the nonequilibrium conditions of the crystallisation caused by the CPF action can lead to an increase in the solubility limit. In primary silicon crystals, the lattice parameter decreases with respect to the standard value that cannot be explained by the incorporation of larger aluminum atoms, and, therefore, the excess concentration of vacancies due to rapid quenching from the melt plays the main role.

The analysis of microstrains in each of the detected silicon phases (see table) showed that compressive deformation of 0.2–1.1 % appears in the fine-crystalline silicon phase, i. e. in silicon of the eutectic mixture. Their appearance can be associated with an increase in the lattice parameter due to the dissolution of aluminum atoms. In the coarse-crystalline silicon phase, the dissolution of aluminum does not occur and, as a result, the level of residual microstresses is significantly reduced.

Conclusions

Thus, the compression plasma flows with an absorbed energy density of 25–40 J/cm² influence on the surface of the hypereutectic silumin alloy Al – 20Si leads to the modification of the near-surface layer due to its melting on the depth of 32 μm and uniform redistribution of silicon and aluminum in it. As a result of rapid crystallisation and homogenisation of the elemental composition, silicon is separated into two phase components: i) silicon with a fine-crystalline structure (the coherent scattering block size up to 6 nm) presenting in the eutectic mixture, and ii) the silicon with a coarse-crystalline structure (the coherent scattering block size up to 50 nm) characterising the primary crystals. Due to the dissolution of aluminum atoms in the fine-crystalline phase of silicon in the eutectic mixture the silicon lattice parameter increases and residual compressive stresses from 0.2 to 1.1 % appear.

Библиографические ссылки

1. Афанасьев ВК, Прудников АН, Горшенин АВ. Технология получения слитков, деформированных заготовок и поршней из заэвтектического жаропрочного силумина и их свойства. *Обработка металлов*. 2010;3:28–31.
2. Попова МВ, Кибко НВ. Влияние обработки расплава на параметры микроструктуры и тепловое расширение силуминов с различным содержанием кремния. *Обработка металлов*. 2014;2:107–116.
3. Шадаев ДА, Предко ПЮ, Лебедева ТИ, Конкевич ВЮ, Кузнецов АО, Гневашев ДА и др. Влияние особенностей технологии плавления на состав и морфологию фаз заэвтектических силуминов. *Технология легких сплавов*. 2015;2:105–111.
4. Jeon JH, Shin JH, Bae DH. Si phase modification on the elevated temperature mechanical properties of Al – Si hypereutectic alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2019;748:367–370. DOI: 10.1016/j.msea.2019.01.119.
5. Guoqiang Lv, Yu Bao, Yufeng Zhang, Yunfei He, Wenhui Ma, Yun Lei. Effects of electromagnetic directional conditions on the separation of primary silicon from Al – Si alloy with high Si content. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2018;81: 139–148. DOI: 10.1016/j.mssp.2018.03.006.
6. Maowen Liu, Ruixiao Zheng, Wenlong Xiao, Xiaohui Yu, Qiuming Peng, Chaoli Ma. Concurrent enhancement of strength and ductility for Al – Si binary alloy by refining phase to nanoscale. *Materials Science and Engineering: A*. 2019;751:303–310. DOI: 10.1016/j.msea.2019.02.081.
7. Shi WX, Gao B, Tu GF, Li SW. Effect of Nd on microstructure and wear resistance of hypereutectic Al – 20 % Si alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;508:480–485. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.08.098.
8. Shymanski VI, Cherenda NN, Uglov VV, Astashynski VM, Kuzmitski AM. Structure and phase composition of Nb/Ti system subjected to compression plasma flows impact. *Surface and Coatings Technology*. 2015;278:183–189. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.08.014.
9. Cherenda NN, Basalai AV, Shymanski VI, Uglov VV, Astashynski VM, Kuzmitski AM, et al. Modification of Ti – 6Al – 4V alloy element and phase composition by compression plasma flows impact. *Surface and Coatings Technology*. 2018;355:148–154. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.02.048.
10. Shymanski VI, Uglov VV, Cherenda NN, Pigasova VS, Astashynski VM, Kuzmitski AM, et al. Structure and phase composition of tungsten alloys modified by compression plasma flows and high-intense pulsed ion beam impacts. *Applied Surface Science*. 2019;491:43–52.
11. Шиманский ВИ, Евдокимовс А, Углов ВВ, Черенда НН, Асташинский ВМ, Кузьмицкий АМ и др. Модификация структуры заэвтектического силуминового сплава Al – 44Si при воздействии компрессионных плазменных потоков. *Физика и химия обработки материалов*. 2021;1:40–50. DOI: 10.30791/0015-3214-2021-1-40-50.
12. Марукович ЕИ, Стеценко ВЮ. Получение отливок из заэвтектического силумина методом литья закалочным затвердеванием. *Литье и металлургия*. 2005;2–1:142–144.
13. Морозов АИ, редактор. *Физика и применение плазменных ускорителей*. Минск: Наука и техника; 1974. 394 с.
14. Анищик ВМ, Понарядов ВВ, Углов ВВ. *Дифракционный анализ*. Минск: Вышэйшая школа; 2011. 215 с.
15. Goncalves NS, Carvalho JA, Lima ZM, Sasaki JM. Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening. *Materials Letters*. 2012;72:36–38. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.12.046.
16. Venkateswarlu K, Bose AC, Rameshbabu N. X-ray peak broadening studies of nanocrystalline hydroxyapatite by Williamson – Hall analysis. *Physica B: Condensed Matter*. 2010;405:4256–4261.
17. Русаков АА. *Рентгенография металлов*. Москва: Атомиздат; 1977. 480 с.



18. Иванов ЮФ, Петрикова ЕА, Тересов АД, Москвин ПВ, Будовских ЕА, Коваль НН и др. Наноструктурирование поверхности силумина эвтектичного состава электронно-ионно-плазменными методами. *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2013;56(1–2):98–102.
19. Лякишев НР, редактор. *Диаграммы состояния двойных металлических систем. Том I*. Москва: Машиностроение; 1996. 992 с.

References

1. Afanasiev VK, Prudnikov AN, Gorshenin AV. Technology of reception of the ingots, the deformed preparations and pistons from hypereutectic heat resisting silumin and them properties. *Obrabotka metallov*. 2010;3:28–31. Russian.
2. Popova MV, Kibko NV. The influence of melt processing on the microstructure and thermal expansion of silumins with different silicon content. *Obrabotka metallov*. 2014;2:107–116. Russian.
3. Shadaev DA, Predko PYu, Lebedeva TI, Konkevich VYu, Kuznetsov AO, Gnevashev DA, et al. The effect of a melting technology on composition and morphology of hypereutectic silumin phases. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 2015;2:105–111. Russian.
4. Jeon JH, Shin JH, Bae DH. Si phase modification on the elevated temperature mechanical properties of Al – Si hypereutectic alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2019;748:367–370. DOI: 10.1016/j.msea.2019.01.119.
5. Guoqiang Lv, Yu Bao, Yufeng Zhang, Yunfei He, Wenhui Ma, Yun Lei. Effects of electromagnetic directional conditions on the separation of primary silicon from Al – Si alloy with high Si content. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2018;81:139–148. DOI: 10.1016/j.mssp.2018.03.006.
6. Maowen Liu, Ruixiao Zheng, Wenlong Xiao, Xiaohui Yu, Qiuming Peng, Chaoli Ma. Concurrent enhancement of strength and ductility for Al – Si binary alloy by refining phase to nanoscale. *Materials Science and Engineering: A*. 2019;751:303–310. DOI: 10.1016/j.msea.2019.02.081.
7. Shi WX, Gao B, Tu GF, Li SW. Effect of Nd on microstructure and wear resistance of hypereutectic Al – 20 % Si alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;508:480–485. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.08.098.
8. Shymanski VI, Cherenda NN, Uglov VV, Astashynski VM, Kuzmitski AM. Structure and phase composition of Nb/Ti system subjected to compression plasma flows impact. *Surface and Coatings Technology*. 2015;278:183–189. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.08.014.
9. Cherenda NN, Basalai AV, Shymanski VI, Uglov VV, Astashynski VM, Kuzmitski AM, et al. Modification of Ti – 6Al – 4V alloy element and phase composition by compression plasma flows impact. *Surface and Coatings Technology*. 2018;355:148–154. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.02.048.
10. Shymanski VI, Uglov VV, Cherenda NN, Pigasova VS, Astashynski VM, Kuzmitski AM, et al. Structure and phase composition of tungsten alloys modified by compression plasma flows and high-intense pulsed ion beam impacts. *Applied Surface Science*. 2019;491:43–52.
11. Shimanski VI, Evdokimovs A, Uglov VV, Cherenda NN, Astashynski VM, Kuzmitski AM, et al. Structure modification of hypereutectic silumin alloy Al – 44Si under the compression plasma flows impact. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 2021;1:40–50. Russian. DOI: 10.30791/0015-3214-2021-1-40-50.
12. Marukovich EI, Stetsenko VYu. Production of castings of hypereutectic silumin by means of casting by quenching hardening. *Lit'e i metallurgiya*. 2005;2–1:142–144. Russian.
13. Morozov AI, editor. *Fizika i primeneniye plazmennyykh uskoritelei* [Physics and application of plasma accelerators]. Minsk: Nauka i tekhnika; 1974. 394 p. Russian.
14. Anishchik VM, Ponaryadov VV, Uglov VV. *Difraktsionnyi analiz* [Diffraction analysis]. Minsk: Vyshhejshejshaja shkola; 2011. 215 p. Russian.
15. Goncalves NS, Carvalho JA, Lima ZM, Sasaki JM. Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening. *Materials Letters*. 2012;72:36–38. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.12.046.
16. Venkateswarlu K, Bose AC, Rameshbabu N. X-ray peak broadening studies of nanocrystalline hydroxyapatite by Williamson – Hall analysis. *Physica B: Condensed Matter*. 2010;405:4256–4261.
17. Rusakov AA. *Rentgenografiya metallov* [Radiography of metals]. Moscow: Atomizdat; 1977. 480 p. Russian.
18. Ivanov YuF, Petrikova EA, Teresov AD, Moskvina PV, Budovskikh EA, Koval' NN, et al. Nanostructuring of hypereutectic silumin surface by electron-ion-plasma methods. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Fizika*. 2013;56(1–2):98–102. Russian.
19. Lyakishev NP, editor. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem. Tom I* [State diagrams of binary metal systems. Volume I]. Moscow: Mashinostroenie; 1996. 992 p. Russian.

Received 18.02.2021 / revised 01.04.2021 / accepted 07.04.2021.



УДК 53.043

МЁССБАУЭРОВСКИЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ ВО ВРАЩАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ И ФИЗИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИХ РЕЗУЛЬТАТОВ

А. Л. ХОЛМЕЦКИЙ¹⁾, Т. ЯРМАН²⁾, О. ЯРМАН³⁾, М. АРИК⁴⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Стамбульский университет Окана, Акфират, 34959, г. Стамбул, Турция

³⁾Стамбульский университет, Беязит, 34452, г. Стамбул, Турция

⁴⁾Босфорский университет, Бебек, 34342, г. Стамбул, Турция

Обсуждаются результаты современных мёссбауэровских экспериментов во вращающейся системе, которые показывают наличие дополнительного энергетического сдвига между испускаемым и поглощенным резонансным излучением в дополнение к релятивистскому сдвигу резонансных линий из-за эффекта замедления времени для источника и поглотителя с разными радиальными координатами. Анализируются имеющиеся попытки объяснить происхождение дополнительного энергетического сдвига. Они включают в себя обобщения специальной теории относительности на основе гипотезы о существовании предельного ускорения в природе, гипотезу о зависящем от времени эффекте Доплера, а также общую теорию относительности с учетом метрических эффектов во вращающейся системе при синхронизации часов этой системы с лабораторными часами. В ходе исследования устанавливается, что все эти попытки остаются безуспешными до настоящего времени. Таким образом, предлагаются возможные пути решения этой проблемы, основанные на сочетании метрических эффектов во вращающихся системах с квантово-механическим описанием резонансных ядер в кристаллических ячейках.

Ключевые слова: эффект Мёссбауэра; вращающаяся система; теория относительности.

MÖSSBAUER EXPERIMENTS IN A ROTATING SYSTEM AND PHYSICAL INTERPRETATION OF THEIR RESULTS

A. L. Kholmetskii^a, T. YARMAN^b, O. YARMAN^c, M. ARIK^d

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bIstanbul Okan University, Akfirat, Istanbul 34959, Turkey

^cIstanbul University, Beyazit, Istanbul 34452, Turkey

^dBogazici University, Bebek, Istanbul 34342, Turkey

Corresponding author: A. L. Kholmetskii (kholm@bsu.by)

We discuss the results of modern Mössbauer experiments in a rotating system, which show the presence of an extra energy shift between the emitted and absorbed resonant radiation in addition to the relativistic energy shift of the resonant lines due to the time dilation effect in the co-rotating source and absorber with different radial coordinates. We analyse the available attempts to explain the origin of the extra energy shift, which include some extensions of special theory

Образец цитирования:

Холмецкий АЛ, Ярман Т, Ярман О, Арик М. Мёссбауэровские эксперименты во вращающейся системе и физическая интерпретация их результатов. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2021;2:34–43 (на англ.).
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-2-34-43>

For citation:

Kholmetskii AL, Yarmann T, Yarmann O, Arik M. Mössbauer experiments in a rotating system and physical interpretation of their results. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2021;2:34–43.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-2-34-43>

Авторы:

Александр Леонидович Холмецкий – главный научный сотрудник кафедры ядерной физики физического факультета.
Толга Ярман – профессор.
Озан Ярман – доцент.
Метин Арик – профессор.

Authors:

Alexander L. Kholmetskii, chief researcher at the department of nuclear physics, faculty of physics.
kholm@bsu.by
Tolga Yarmann, professor.
Ozan Yarmann, associate professor.
Metin Arik, professor.





of relativity with hypothesis about the existence of limited acceleration in nature, with hypothesis about a so-called «time-dependent Doppler effect», as well as in the framework of the general theory of relativity under re-analysis of the metric effects in the rotating system, which is focused to the problem of correct synchronisation of clocks in a rotating system with a laboratory clock. We show that all such attempts remain unsuccessful until the moment, and we indicate possible ways of solving this problem, which should combine metric effects in rotating systems with quantum mechanical description of resonant nuclei confined in crystal cells.

Keywords: Mössbauer effect; rotating system; theory of relativity.

Introduction

As is known, the first series of Mössbauer experiments in a rotating system has been carried out in the early 1960s soon after the discovery of the Mössbauer effect (see, e. g., [1–6]). Their common goal was to verify the relativistic dilation of time in the laboratory conditions, which manifests itself via the relative energy shift between the resonant lines of a resonant source and a resonant absorber, fixed on the rotor at different distances from the rotational axis.

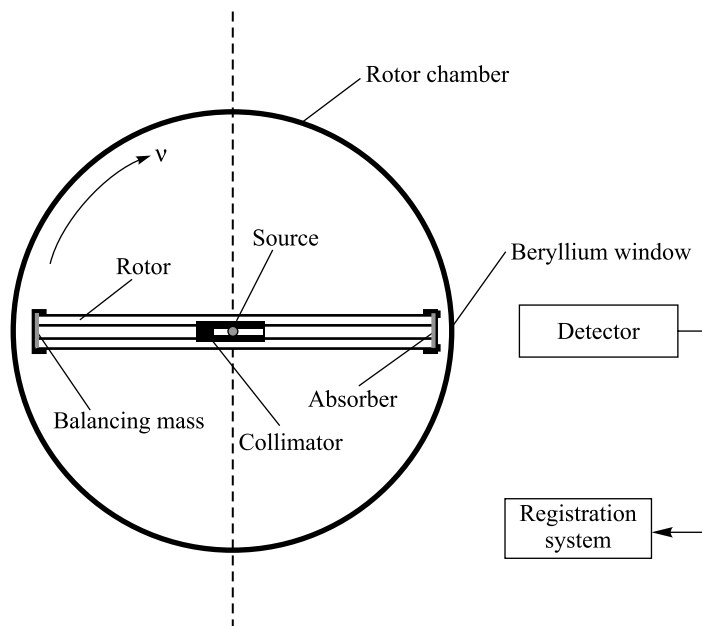
A relative energy resolution of resonant γ -quanta for iron-57 Mössbauer spectroscopy has a typical value 10^{-13} – 10^{-14} (see, e. g., [7]), which ensures a reliable measurement of the time dilation effect for sub-sound tangential velocities.

For a typical configuration, where the source is located at the origin of the rotating system and the absorber on the rotor rim (see figure), such a relative energy shift between the emission and absorption resonant lines is given by the equation

$$\frac{E_s - E_a}{E_s} \equiv \frac{\Delta E}{E} = -k \frac{u^2}{c^2}, \quad (1)$$

where E_s is the energy of resonant radiation for the source; E_a is the energy of resonant radiation for the absorber; u stands for the tangential velocity of absorber; c is the light velocity in vacuum, and k is some coefficient, which is determined experimentally; according to special relativity (SR), it should be equal to $\frac{1}{2}$ (the second order Doppler shift).

We point out that the sign «minus» on the right site of equation (1) corresponds to the blue shift of the energy of resonant radiation, where $E_a > E_s$.



A typical scheme of the Mössbauer rotor experiment.

The intensity of the resonant radiation passing resonant absorber is measured by the detector at the time moments,

when the source, the absorber and the detector are aligned into a straight line.

The thin iron-containing film of the resonant absorber is located inside beryllium shell of thickness of about 1 mm to prevent the absorber deformation due to centrifugal force



It is worth noticing that all Mössbauer rotor experiments performed in the 20th century [1–6] actually reported the value $k = \frac{1}{2}$, and at the indicated energy resolution about 10^{-13} – 10^{-14} , the relative measurement uncertainty of this coefficient was about 1 %.

By such a way, the results of the experiments [1–6] had been recognised as one more successful and precise test of SR under laboratory conditions.

Later the relativistic dilation of time had been confirmed with much better precision (10^{-8} – 10^{-9}) in the experiments on ion beams [8; 9]. This result seems deprived physicists on interest to further repetition of the Mössbauer experiments in the rotating systems and until the end of 20th century, no experiments on this subject had been carried out.

At the first decade of 21st century, being motivated by the conjecture of Yarman that the coefficient k in equation (1) can be substantially larger than $\frac{1}{2}$, we decided to reanalyse the available results of the Mössbauer rotor experiments, where special attention has been given to the experiment by Kündig [5] with its ingenious implementation, involving a linear Doppler modulation to the energy of emitted resonant radiation in the rotating system. For this purpose, Kündig applied a piezo-oscillation of the source in the radial direction of the spinning rotor, which allowed to him to measure the shape and the position of resonant line at different angular velocities of the rotor. Therefore, the random mechanical vibrations in the spinning rotor (which are always present), only broadened the resonant line, but did not influence the position of this line on the energy scale. By such a way, Kündig directly measured the shift of resonant line upon the energy scale as the function of rotating frequency regardless of the level of vibrations in the rotor system.

In all other experiments [1–4; 6], only the count-rate of resonant gamma-quanta passing through the resonant absorber versus the rotational frequency was measured, which varied not only due to a variation of the relative energy shift between the emission and absorption lines, but also due to the broadening of the resonant lines caused by rotor vibrations. Unfortunately, the authors of the mentioned experiments [1–4; 6] completely ignored vibrations in the rotor system, which made their results inconclusive.

Thus, in our reanalysis of the Mössbauer experiments in a rotating system, we focused on the Kündig's experiment [5], and surprisingly disclosed computational errors in his data processing. After their elimination, we found that the experiment [5] in fact yields k near 0.6 [10], and the deviation from the relativistic prediction $k = 0.5$ many time exceeded the measurement uncertainty.

Later (see, e. g., [11]), we have found some non-accounting factors (such as the dependence of piezoelectric constant on the centrifugal acceleration in the rotor system), which indicated that the value of k should be even larger, than 0.6, i. e.

$$k \geq 0.6. \quad (2)$$

Thus, the obtained inequality (2) should be recognised as the actual result of the experiment by Kündig.

Our reanalysis of the experiment by Kündig motivated us to carry out our own experiment on this subject [12], where we proposed a new methodological approach, which, being much simpler from a technical viewpoint compared to the linear Doppler modulation of resonant radiation used by Kündig, also allowed us to eliminate the influence of vibrations in the rotor system on the measured energy shift of the resonant lines.

For this purpose we measured the absorption curves (the dependence of the detector's countrate as the function of rotational frequency) for two resonant absorbers, whose resonant lines are shifted with respect to each other approximately by their linewidth [12].

Thus, having obtained the absorption curves for each resonant absorber, we compose the system of two equations with two unknown variables, which could affect the intensity of resonant radiation passing through the resonant absorber: the resonant absorption of γ -radiation, and the broadening of resonant lines due to vibrations in the rotor system. Hence, having solved the system of these equations, we separate both effects from each other, and finally obtain the dependence of the relative energy shift $\frac{\Delta E}{E}$ of the resonant radiation of the source and the absorber as a function of the tangential velocity u of the resonant absorber. As an outcome, we obtain the correct value of the coefficient k regardless of the level of vibrations in the rotor system, though with a larger measurement uncertainty in comparison with the experiment by Kündig [5].

The first our experiment has been conducted in Minsk, in 2008, under the contract between Istanbul Okan University, Savronik company (Istanbul) and Belarusian State University. The result of this experiment [12]

$$k = 0.66 \pm 0.03 \quad (3)$$

is in a strong contradiction with the relativistic prediction $k = 0.5$, though in full conformity with our reestimation of the Kündig experiment (2).



Furthermore, in 2014, in Istanbul University we carried out one more experiment on this subject in the framework of the contract between Istanbul University and Belarusian State University. In this new experiment, the mechanical characteristics of rotor system had been substantially improved in comparison with our first experimental setup. The result of this experiment [13]

$$k = 0.68 \pm 0.02, \quad (4)$$

in fact, confirmed the correctness of our re-estimation of the experiment by Kündig (2), as well as our first experimental result (3).

Thus, equations (2)–(4) definitely indicate the presence of an extra energy shift between the emitted and the absorbed resonant radiation in the rotating system, which emerges in addition to the usual second order Doppler shift due to dilation of time for an orbiting resonant absorber.

Discussions about the origin of such extra energy shift (EES), which we have abbreviated as EES, continue up to the present day, though no consensus has yet been achieved.

We have to emphasise that the disclosure of the origin of EES obviously goes beyond the scope of SR, so that we have to apply either the formalism of general relativity (GR), or some reasonable generalisations of SR, in order to understand the EES.

Here, it is worth to mention the successful explanation of EES in the framework of the novel YARK theory of gravity, which naturally combines gravity and quantum mechanics [11]. At the same time, it is clear that the search for an explanation of EES within the framework of standard relativistic presentations remains the most topical problem.

From this point of view, in section «Proposed explanations of the origin of the EES in Mössbauer rotor experiments», we analyse in chronological order the available attempts to explain the origin of EES either via some extensions of SR [14–16], or in the framework of GR, and show that so far all such attempts remain unsuccessful.

In section «Conclusion», we discuss new approaches for full understanding of the results of Mössbauer rotor experiments and draw our conclusions.

Proposed explanations of the origin of the EES in Mössbauer rotor experiments

In this section we review, in chronological order, various ideas to explain the experimental results (3), (4), which include:

- generalisation of SR by Caianiello [14] and its application to the analysis of Mössbauer rotor experiments by Friedman et al. [15]; performance of new experiments on this topic at the European Synchrotron Radiation Facilities (ESRF, Grenoble) and their analysis [17–19];
- the idea of the so-called «time-dependent» Doppler effect [16];
- re-analysis of metric effects in rotating systems [20–24].

We will show below that none of the available explanations of the origin of EES, existing at the moment, can be recognised satisfactory from the physical and mathematical viewpoints, and new ways for a solution of this problem are required.

Generalisation of special relativity by Friedman et al. One of the first attempts to explain the origin of EES, expressed via the inequality (2), was done by Friedman et al. on the basis of their generalisation of SR (see [15]) with the negation of the clock hypothesis by Einstein. This way Friedman et al. followed to Caianiello [14] and assumed the presence of a limited acceleration in nature a_m . Further on, they suggested to modify space-time transformation between uniformly accelerated frames in their own way, which is reduced to the usual relativistic transformation in the limit $a_m \rightarrow \infty$.

Then, reanalysing the second order Doppler effect in a rotating system in the framework of their approach, they arrived at the following expression for the relative energy shift between the resonant source (located on the rotational axis) and the resonant absorber on the rotor rim [15]:

$$E = \left(1 + \frac{R\omega^2}{a_m}\right) \left(1 - \frac{R^2\omega^2}{c^2}\right)^{-1/2} E_0,$$

where E_0 , E stand for the energies of emitted and absorbed radiation, correspondingly; R is the radial coordinate of the absorber, and ω is the angular velocity. Based on this equation, these authors derived the relative energy shift between the emission and absorption resonant lines in the following form:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{E_0 - E}{E_0} \approx -\frac{R\omega^2}{a_m} - \frac{R^2\omega^2}{2c^2} = -\frac{u^2}{c^2} \left(\frac{1}{2} + \frac{c^2}{Ra_m} \right). \quad (5)$$



Thus, comparing equations (1) and (5), we find that in the extended relativity of Friedman et al., the coefficient

$$k = \frac{1}{2} + \frac{c^2}{Ra_m}. \quad (6)$$

Addressing now to the original work by Caianiello [14], we point out his own estimation of the limited acceleration via the light velocity c and the Planck length l_p as

$$a_m = \frac{c^2}{l_p} \approx 5.5 \cdot 10^{51} \text{ m/s}^2. \quad (7)$$

Thus, substituting equation (7) into equation (6), we obtain

$$k = \frac{1}{2} + \frac{l_p}{R}.$$

At $l_p \approx 1.616 \cdot 10^{-35}$ m and $R \approx 0.1$ m, the difference of the coefficient k from $\frac{1}{2}$ is near 10^{-34} , which represents quite a negligible value.

However, in this situation Friedman et al. assumed [15] that the actual value of the limited acceleration a_m could be much smaller and be accessible for measurements in the Mössbauer rotor experiments. In particular, Friedman et al. pointed out that the rectified result (2) of the experiment by Kündig can be explained by equation (6) in the case, where the limited acceleration in nature

$$a_m \approx 10^{19} \text{ m/s}^2. \quad (8)$$

This is indeed a huge acceleration from a practical point of view, which exceeds by many orders of magnitude the typical acceleration of particles in accelerators, though it is still accessible for measurements in the Mössbauer rotor experiments via equation (6).

Concurrently equation (6) indicates that under adoption of the hypothesis by Friedman (8), the coefficient k must depend on the rotor radius R . Therefore, according to Friedman, the value of k should be different in the experiment by Kündig [5] (where $R = 9.3$ cm), and in our experiments [12] ($R = 30.5$ cm) and [13] ($R = 16.1$ cm). However, all of these experiments yield the comparable values of k near $\frac{2}{3}$.

These results are obviously at odds with equation (6), which predicts a strong dependence of the coefficient k on the rotor radius R under the hypothesis of Friedman (8).

In this situation, Friedman et al. claimed [17] that the result of the experiment by Kündig as we reanalysed (2) is correct, whereas our experimental results (3) and (4) are, in their opinion, wrong, because the assumption about a random character of rotor vibrations, which was used under the data processing of the experiments [12; 13] is incorrect.

In order to demonstrate the validity of their claim, Friedman et al. mounted their own experimental setup on ESRF [17] for the measurement of the Mössbauer effect in a rotating resonant absorber with the synchrotron source of resonant radiation, where they measured the level of vibrations in the rotor with respect to a *laboratory observer*, using a suitable vibration probe. Friedman et al. actually detected some non-random vibration component, which allegedly was ignored in our measurements [12; 13].

However, in our paper [25] we emphasised the principal difference between the Mössbauer rotor experiments with the synchrotron radiation and with a point-like resonant source. In the first case, where the source of resonant radiation is located in a laboratory frame, while the resonant absorber is fixed on the rotor, its mechanical vibrations *as the whole* affect the shape of measured resonant line. In the second case, where both the source and the absorber are fixed on the rotor, only *relative vibrations* between source and absorber affect the shape of the resonant line. As we have shown [25], for modern rotor systems, the relative rotor vibrations are about two orders of magnitude smaller than the absolute rotor vibrations, measured by a laboratory observer. Under this circumstance, the non-random component of absolute rotor vibration estimated by Friedman et al. [17], becomes about two orders of magnitude smaller for the relative vibrations between co-rotating source and absorber, which thus can be well neglected in all experiments with usual point-like resonant source fixed on the rotor [1–6; 12; 13].

This conclusion once again validates the rectified result of the Kündig experiment (2) as well as our results (3) and (4).

Further on, Friedman et al. carried out their own experiment in Grenoble for the measurement of the Mössbauer effect in rotating resonant absorber, using the synchrotron source of resonant radiation, resting in a laboratory [18]. As the result, they obtained the new estimation for the limited acceleration

$$a_m \approx 10^{17} \text{ m/s}^2, \quad (9)$$



which is two orders of magnitude larger than their previous estimation (8) made on the basis of equation (2), which we obtained in the reanalysis of the experiment by Kündig.

However, we have indicated in [25] a number of non-accounted systematic errors in their experiment, which totally invalidate the result (9).

Later, Friedman et al. agreed that their result (9) is indeed incorrect, and suggested the improved technical realisation of their new experiment on ESRF [19].

In this respect, in our recent paper [26] we have shown that the entire approach by Friedman et al. based on the application of the synchrotron source of resonant radiation to the measurement of the Mössbauer in a rotating absorber has a number of principal shortcomings in comparison with the standard approach, where both a point-like source and compact resonant absorber are fixed on the rotor.

What is more, we have mentioned the recent estimation of the lowest limit of the maximal acceleration [27]

$$a_m \geq 5 \cdot 10^{21} \text{ m/s}^2 \quad (10)$$

obtained via the analysis of the temperature dependence of the Mössbauer effect in ^{67}Zn , which is about two orders of magnitude more sensitive to the relative energy shifts of resonant lines in comparison with the ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy [7].

Substituting the value (10) into equation (6), we obtain that the extra energy shift, expressed by the term $\frac{c^2}{Ra_m}$, has the order of magnitude 10^{-4} (at $R \approx 0.1$ m), which is many times less than the measurement uncertainty of the coefficient k , and can be totally ignored.

Hence, we conclude that the hypothesis by Friedman et al. about a possible influence of the maximal acceleration in nature on the measured energy shift between emission and absorption lines in a rotating system, is totally invalidated by equation (10), as well as by our argumentation presented in references [25; 26].

«**Time-dependent» Doppler effect.** This idea has been advanced reference [16], and it is based on the assumption that the interaction of resonant γ -quanta with resonant nucleus happens during a finite time interval τ , when the velocity of orbiting absorber has time to rotate at a finite angle and, as the result, its resonant nuclei can acquire a non-zero velocity component on the direction of propagation of γ -radiation. If so, then some contribution of the linear Doppler effect to the measured shift between emission and absorption lines can emerge, and this effect, according to Benedetto and Feoli [16], is capable to explain the origin of the extra energy shift between emission and absorption lines.

Indeed, according to this idea, the extra energy shift should be defined by the equation

$$\omega\tau\left(\frac{u}{c}\right) = \text{EES},$$

where τ is the typical interaction time of resonant nucleus with resonant γ -quantum.

According to these authors, the interactional time τ should be comparable with the lifetime of the excited resonant nucleus. This assumption, however, already contradicts the common approach, where the interaction of resonant nucleus with a resonant γ -quantum is divided into three different and independent from each other stages: the absorption of resonant γ -quantum, the formation of excited nucleus, and the emission of resonant γ -quantum, where the lifetime of excited nucleus many orders of magnitude exceeds practically instantaneous moments of the absorption and emission of resonant γ -quanta.

In contrast to this commonly adopted representation, the authors of [16] assumed that the interactional time τ is comparable with the lifetime of excited nucleus, and they estimated it via the equation $\tau = \frac{h}{\Gamma}$ (h being the Planck constant), where, however, instead of using the natural width of resonant line Γ , they have used the width of resonant lines measured by Friedman et al., in their experiment [18], which was more than 10 times larger than the natural linewidth due to the influence of various experimental factors, such as rotor vibrations and others [18]. As the result, instead of the well-known lifetime of resonant line $\tau = 98$ ns (see, e. g., [7]), Benedetto and Feoli obtained $\tau = 5.19$ ns [19], which has no actual physical meaning.

Therefore, the entire idea by Benedetto and Feoli about the «time-dependent» Doppler effect not only contradicts the standard representation about the process of interaction of resonant nucleus with resonant γ -quantum, but it anyway does not provide the correct numerical value for the EES. Thus it should be recognised incorrect. For more detailed criticism of their idea, see reference [28].

Reanalysis of metric effects in a rotating system. The first attempt to explain the origin of EES in the framework of GR has been done in reference [20], where the author claimed that, before measuring the intensity of resonant radiation, passing across a resonant absorber, the clock in the origin of the rotating system and the laboratory clock (attached to the detector of γ -quanta) must be synchronised. In order to derive his «synchronisation effect», Corda used the known expression for the Langevin metric of a rotating frame (see, e. g., [29])



$$ds^2 = \left(1 - \frac{r'^2 \omega^2}{c^2}\right) c^2 dt'^2 - 2\omega r'^2 d\phi' dt' - dr'^2 - r'^2 d\phi'^2 - dz'^2 \quad (11)$$

resulting from the transformation of the cylindrical space-time coordinates between the laboratory frame (t, r, ϕ, z) and the rotating frame (t', r', ϕ', z')

$$t = t', \quad (12)$$

$$r = r', \quad (12a)$$

$$\phi = \phi' + \omega t', \quad (12b)$$

$$z = z'. \quad (12c)$$

Further on, considering the expression for the proper time interval $d\tau$ in a rotating system, resulting from equation (11),

$$d\tau^2 = dt'^2 \left[1 - \frac{2\omega r'^2 d\phi'}{c^2 dt'} - \left(\frac{\omega r'}{c}\right)^2 - \left(\frac{d\sigma'}{cdt'}\right)^2 \right], \quad (13)$$

where $d\sigma'^2 = dr'^2 + (r'd\phi')^2 + dz'^2$, Corda claimed that the last two terms on the right site of equation (13) can be neglected in the case, where the tangential velocity of the detector u is much smaller than the light velocity c . Hence, using the relationship

$$d\phi' = \omega dt'. \quad (14)$$

Corda simplified equation (13) to the form

$$d\tau = dt' \left(1 - \frac{r'^2 \omega^2}{c^2} \right). \quad (15)$$

Then, integrative equation (15) along the path of resonant γ -quantum propagating from the origin of coordinates $r = 0$ to the rotor rim $r = R$, Corda obtained [20; 21]

$$d\tau = dt' \left(1 - \frac{u^2}{6c^2} \right). \quad (16)$$

According to this author, the relationship (16) additionally contributes the measured energy shift between resonant lines in the Mössbauer rotor experiments at the value

$$\left(\frac{\Delta E}{E} \right)_{\text{synch}} = -\frac{1}{6} \frac{u^2}{c^2},$$

which, being added to the usual second order Doppler shift,

$$\left(\frac{\Delta E}{E} \right)_{\text{Doppler}} = -\frac{1}{2} \frac{u^2}{c^2},$$

yields the total shift

$$\left(\frac{\Delta E}{E} \right)_{\text{total}} = -\frac{2}{3} \frac{u^2}{c^2},$$

seemingly in a perfect agreement with our experimental results (3) and (4).

However, in our subsequent responses [30; 31] we argued that this «synchronisation effect», even it would exist, is totally immeasurable in the Mössbauer rotor experiments and thus, it anyway cannot contribute the measured value of the coefficient k in equation (1).

Further persistence by Corda in advocating his «synchronisation effect» [22] motivates us to look closer at the procedure of its derivation, and to find two errors in this procedure.

The first error is the use of approximate expression for the proper time (15), with the omission of the terms of the second order in $\frac{u}{c}$. However, this is inadmissible, since the measured energy shift between emission and absorption lines has the order of magnitude $\left(\frac{u}{c}\right)^2$. Therefore, instead of the approximate equation for the proper time (15) used by Corda, one has to use the exact expression (13).



The second error is committed by Corda in equation (14), where the sign «minus» is missed. Thus, the correct equation is

$$d\varphi' = -\omega dt' \quad (17)$$

(see equation (12b) at $\varphi = 0$). Substituting equation (17) into the correct equation for the proper time interval (13), we arrive at the trivial equality

$$d\tau = dt'. \quad (18)$$

Thus, in contrast to the claim by Corda, equation (18) shows that the rate of a clock in the origin of a rotating system and the rate of a laboratory clock attached to the detector are identical to each other at any value of the angular velocity of a rotor. This result is well understandable from a physical viewpoint, because the point center of the rotor has a zero tangential velocity at any value of the angular velocity. Therefore, both clocks – on the rotational axis and in the laboratory – remain synchronised at any rotational frequency, so that the alleged «synchronisation effect» by Corda disappears, and the equality $k = \frac{2}{3}$ revealed in our experiments [12; 13] (see equations (3) and (4)) remains unexplained.

Finally, we consider the remaining attempts to explain the origin of the EES in GTR: the «modified synchronisation effect» by Corda [22], «desynchronisation effect» by Iovane and Benedetto [23] and «geometric approach» by Podosenov et al. [24], which have the common feature:

- 1) the use of the Langevin metric (11);
- 2) the use of the constraint

$$\varphi' = \text{const} \quad (19)$$

for propagating resonant γ -quanta.

Then, combining equations (11), (12) and (19), the authors of [22–24] obtained the expression for the proper time of propagation of γ -quanta from the source in the origin and the absorber on the rotor edge, which can be presented in the general form as

$$\tau = \frac{R}{c} + \delta\tau. \quad (20)$$

Here, the value $\delta\tau$ is responsible either for the «synchronisation effect» (according to Corda [22]), or «desynchronisation effect» [23], or for the frequency change of resonant radiation for resonant absorber [24].

At the same time, the physical meaning of the proper time interval $\delta\tau$ in equation (20) is well understandable, when we realise that the applied constraint (19) means that resonant γ -quanta propagate from the source to absorber along the radial direction of the rotating frame and thus, a laboratory observer sees some curved path of such γ -quanta. Hence, it becomes obvious that in the laboratory frame the propagation time of γ -quanta from point $r = 0$ to point $r = R$ becomes larger than $\frac{R}{c}$ at the value $d\tau$ on the right site in equation (20).

However, such a curved path for resonant γ -quanta is impossible in empty space and thus, we have to realise that the constraint (19) implies the presence of a very thin optic guide of resonant γ -quanta, connecting the source and the absorber fixed on the rotor.

Now it is worth to emphasise than none of the known Mössbauer rotor experiments used such guides for resonant γ -quanta and, moreover, such guides are not invented yet!

In the absence of such guides, we have to abandon the constraint (19) in the favour of the equality

$$\varphi = \text{const}, \quad (21)$$

corresponding to propagation of γ -radiation along a straight line in empty space.

The equality (21) directly yields equation (17), and we have shown above that with this equation any «synchronisation effect» disappears (see also references [32–34]).

Thus, at the moment, the origin of the EES in the framework of GR remains unexplained.

Conclusion

Since the discovery of the EES between emission and absorption resonant lines in the Mössbauer rotor experiments [12; 13], a possible origin of this effect, emerging in addition to the energy shift due to relativistic dilation of time, became a subject of intensive discussions; where the explanation of EES either with some reasonable extension of SR, or within the framework of GR remains the most topical problem up to now.

We have shown that the generalisation of SR by Friedman et al. via introducing a maximal acceleration in nature with an assumed value measurable via the Mössbauer effect [15] is not supported by modern measurements; in particular, by using ^{67}Zn resonance [27]. The latter yielded the lowest limit (10), which anyway cannot explain the observed value of the EES.



We have further shown that the recent attempt [16] to understand the origin of the EES under the framework of usual relativistic concepts, or in the framework of GR with some allegedly missed effects [20–24] are all mistakable and should be denied.

Thus, further search regarding the possible explanation of the origin of the EES under GR remains to be a very topical problem. To this end, our idea [11] to involve the quantum mechanical properties of resonant nuclei confined in crystal cells – which has already been successfully applied to the explanation of the EES under the framework of YARK gravitation theory – could perhaps be extended to a general relativistic treatment as well. This might engender a promising way, insofar as the principal feature of our idea – viz., the constancy of the energy of the crystals for both resonant source and resonant absorber under the recoil-free interaction of the resonant nuclei with Mössbauer radiation – should also be exercised within the framework of GR. However, a detailed analysis of this problem, as well as our proposal for indirect verification of this idea [35] lies outside the scope of the present contribution.

References

1. Hay HJ, Schiffer JP, Cranshaw TE, Egelstaff PA. Measurement of the red shift in an accelerated system using the Mössbauer effect in Fe^{57} . *Physical Review Letters*. 1960;4(4):165–166. DOI: 10.1103/PhysRevLett.4.165.
2. Champeney DC, Moon PB. Absence of Doppler shift for gamma ray source and detector on same circular orbit. *Proceedings of the Physical Society*. 1961;77(2):350–352. DOI: 10.1088/0370-1328/77/2/318.
3. Hay HJ. In: Schoen HA, Compton DMT. *Proceedings of Second Conference on the Mössbauer effect; 13–15 September 1961; Saclay, France*. New York: Wiley; 1962. p. 225.
4. Granshaw TE, Hay HJ. In: *Proceedings of the International School of Physics, «Enrico Fermi»*. New York: Academic Press; 1963. p. 220.
5. Kündig W. Measurement of the transverse Doppler effect in an accelerated system. *Physical Review*. 1963;129(6):2371–2375. DOI: 10.1103/PhysRev.129.2371.
6. Champeney DC, Isaak GR, Khan AM. A time dilatation experiment based on the Mössbauer effect. *Proceedings of the Physical Society*. 1965;85(3):583–593. DOI: 10.1088/0370-1328/85/3/317.
7. Goldanskii VI, Herber RH, editors. *Chemical applications of Mössbauer spectroscopy*. New York: Academic Press; 1968. 701 p.
8. McGowan RW, Giltner DM, Sternberg SJ, Lee SA. New measurement of the relativistic Doppler shift in neon. *Physical Review Letters*. 1993;70(3):251–254. DOI: 10.1103/PhysRevLett.70.251.
9. Bailey J, Borer K, Combley F, Drumm H, Krienen F, Lange F, et al. Measurements of relativistic time dilatation for positive and negative muons in a circular orbit. *Nature*. 1977;268:301–305. DOI: 10.1038/268301a0.
10. Kholmetskii AL, Yarman T, Mishevitch OV. Kündig's experiment on the transverse Doppler shift reanalyzed. *Physica Scripta*. 2008;77(3):35302. DOI: 10.1088/0031-8949/77/03/035302.
11. Yarman T, Kholmetskii AL, Arik M. Mössbauer experiments in a rotating system: recent errors and novel interpretation. *The European Physical Journal Plus*. 2015;130(10):19. DOI: 10.1140/epjp/i2015-15191-4.
12. Kholmetskii AL, Yarman T, Mishevitch OV, Rogozev BI. A Mössbauer experiment in a rotating system on the second-order Doppler shift: confirmation of the corrected result by Kündig. *Physica Scripta*. 2009;79(6):65007. DOI: 10.1088/0031-8949/79/06/065007.
13. Yarman T, Kholmetskii AL, Arik M, Akku B, Öktem Y, Susam LA, et al. Novel Mössbauer experiment in a rotating system and the extra-energy shift between emission and absorption lines. *Canadian Journal of Physics*. 2016;94(8):780–789. DOI: 10.1139/cjp-2015-0063.
14. Caianiello ER. Is there a maximal acceleration? *Lettere al Nuovo Cimento (1971–1985)*. 1981;32(3):65–70. DOI: 10.1007/BF02745135.
15. Friedman Y, Gofman Y. A new relativistic kinematics of accelerated systems. *Physica Scripta*. 2010;82(1):15004. DOI: 10.1088/0031-8949/82/01/015004.
16. Benedetto E, Feoli A. Some remarks about the effects of acceleration on time dilation in experiments with a Mössbauer source. *The European Physical Journal Plus*. 2018;133(2):53. DOI: 10.1140/epjp/i2018-11884-4.
17. Friedman Y, Nowik I, Felner I, Steiner JM, Yudkin E, Livshitz S, et al. Impact of non-random vibrations in Mössbauer rotor experiments testing time dilation. *EPL (Europhysics Letters)*. 2016;114(5):50010. DOI: 10.1209/0295-5075/114/50010.
18. Friedman Y, Nowik I, Felner I, Steiner JM, Yudkin E, Livshitz S, et al. Advances in testing the effect of acceleration on time dilation using a synchrotron Mössbauer source. *Journal of Synchrotron Radiation*. 2017;24(3):661–666. DOI: 10.1107/S1600577517002405.
19. Friedman Y, Steiner JM, Livshitz S, Perez E, Nowik I, Felner I, et al. The validity of an experiment testing the influence of acceleration on time dilation using a rotating Mössbauer absorber and a Synchrotron Mössbauer Source. *Journal of Synchrotron Radiation*. 2019;26(2):473–482. DOI: 10.1107/S1600577519000857.
20. Corda C. Interpretation of Mössbauer experiment in a rotating system: a new proof for general relativity. *Annals of Physics*. 2015;355:360–366. DOI: 10.1016/j.aop.2015.02.021.
21. Corda C. The Mössbauer rotor experiment and the general theory of relativity. *Annals of Physics*. 2016;368:258–266. DOI: 10.1016/j.aop.2016.02.011.
22. Corda C. Mössbauer rotor experiment as new proof of general relativity: rigorous computation of the additional effect of clock synchronisation. *International Journal of Modern Physics D*. 2019;28(10):195013. DOI: 10.1142/S0218271819501311.
23. Iovane G, Benedetto E. Coordinate velocity and desynchronisation of clocks. *Annals of Physics*. 2019;403:106–111. DOI: 10.1016/j.aop.2019.02.003.
24. Podosenov SA, Foukzon J, Men'kova ER. Comment on «The Mössbauer rotor experiment and the general theory of relativity» [Ann. Physics 368 (2016) 258–266]. *Annals of Physics*. 2020;413:168047. DOI: 10.1016/j.aop.2019.168047.
25. Kholmetskii AL, Yarman T, Yarman O, Arik M. Elaborations on Mössbauer rotor experiments with synchrotron radiation and with usual resonant sources. *Journal of Synchrotron Radiation*. 2018;25(part 6):1703–1710. DOI: 10.1107/S1600577518011815.



26. Kholmetskii AL, Yarman T, Yarman O, Arik M. Comparison of traditional and synchrotron beam methodologies in Mössbauer experiments in a rotating system. *Journal of Synchrotron Radiation*. 2021;28(1):78–85. DOI: 10.1107/S1600577520013703.
27. Potzel W. Clock hypothesis of relativity theory, maximal acceleration, and Mössbauer spectroscopy. *Hyperfine Interactions*. 2016;237(1):38. DOI: 10.1007/s10751-016-1212-x.
28. Kholmetskii A, Yarman T, Yarman O, Arik M. Mössbauer experiments in a rotating system, Doppler effect and the influence of acceleration. *The European Physical Journal Plus*. 2018;133(7):26. DOI: 10.1140/epjp/i2018-12089-7.
29. Landau LD, Lifshitz EM. *The classical theory of fields*. 6th edition. Moscow: Nauka; 1973. 504 p. (Teoreticheskaya fizika; volume 2). Russian.
30. Kholmetskii AL, Yarman T, Arik M. Comment on «Interpretation of Mössbauer experiment in a rotating system: a new proof by general relativity». *Annals of Physics*. 2015;363:556–558. DOI: 10.1016/j.aop.2015.09.007.
31. Kholmetskii AL, Yarman T, Yarman O, Arik M. Response to «The Mössbauer rotor experiment and the general theory of relativity» by C. Corda. *Annals of Physics*. 2016;374:247–254. DOI: 10.1016/j.aop.2016.08.016.
32. Kholmetskii AL, Yarman T, Yarman O, Arik M. On the synchronisation of a clock at the origin of a rotating system with a laboratory clock in Mössbauer rotor experiments. *Annals of Physics*. 2019;409:16793. DOI: 10.1016/j.aop.2019.167931.
33. Kholmetskii AL, Yarman T, Yarman O, Arik M. Concerning Mössbauer experiments in a rotating system and their physical interpretation. *Annals of Physics*. 2019;411:167912. DOI: 10.1016/j.aop.2019.167912.
34. Kholmetskii AL, Yarman T, Yarman O, Arik M. Analyses of Mössbauer experiments in a rotating system: proper and improper approaches. *Annals of Physics*. 2020;418:16819. DOI: 10.1016/j.aop.2020.168191.
35. Yarman T, Kholmetskii AL, Yarman O, Arik M. Frequency difference between two clocks at Tokyo Skytree: contribution of Earth's self-rotation. *Annals of Physics*. 2020;423:168337. DOI: 10.1016/j.aop.2020.168337.

Received 17.04.2021 / revised 03.05.2021 / accepted 05.05.2021.



МИКРОСТРУКТУРА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШЕЙ ФОЛЬГИ ДОЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА Sn – 4,4 мас. % Zn

В. Г. ШЕПЕЛЕВИЧ¹⁾, Д. А. ЗЕРНИЦА²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Мозырский государственный педагогический университет им. И. П. Шамякина,
ул. Студенческая, 28, 247760, г. Мозырь, Беларусь

Приведены результаты исследования микроструктуры быстрозатвердевшей фольги доэвтектического сплава Sn – 4,4 мас. % Zn. Установлено, что изучаемый сплав имеет двухфазную структуру, которая состоит из твердых растворов олова и цинка. Легирование олова цинком приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки. Разница между параметрами элементарной ячейки быстрозатвердевшего сплава и сплава из чистого олова имеет тенденцию к уменьшению при выдержке, что обусловлено сильным переохлаждением расплава при его получении со сверхвысокими скоростями и образованием пересыщенного твердого раствора цинка в олове, который в силу высоких гомологических температур и, как следствие, активных диффузионных процессов распадается при комнатной температуре. Определено, что в фольге исследуемого сплава формируется микрокристаллическая структура, в поперечном сечении которой наблюдаются однородно распределенные темные равноосные дисперсные выделения цинка на фоне светлой матрицы олова, отсутствие в фольге пластин цинка снижает способность к хрупкому разрушению. Неодинаковое распределение средней хорды случайных секущих на зернах в поверхностных слоях A обусловлено выделением теплоты, приводящим к уменьшению переохлаждения последующих слоев расплава, и увеличением размера зерен по мере перемещения фронта кристаллизации. Установлено, что в плоскости (301) вдоль направления $[\bar{1}03]$ наблюдается двойникование олова, возникающее под действием закалочных напряжений при высоких скоростях кристаллизации. Исследуемый сплав имеет текстуру (100) олова, формирование которой связано с тем, что плоскость (100) является наиболее плотноупакованной, вследствие чего рост зерен с такой ориентацией происходит с наибольшей скоростью.

Ключевые слова: быстрозатвердевший сплав; бессвинцовые материалы; сплав Sn – Zn; доэвтектика; микроструктура; зерно; текстура.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта на выполнение научно-исследовательской работы Министерства образования Республики Беларусь (проект 1410гр/2021, № гос. регистрации 20211069 от 06.05.2021 г.).

Образец цитирования:

Шепелевич ВГ, Зерница ДА. Микроструктура быстрозатвердевшей фольги доэвтектического сплава Sn – 4,4 мас. % Zn. Журнал Белорусского государственного университета. Физика. 2021;2:44–52.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-2-44-52>

For citation:

Shepelevich VG, Zernitsa DA. The microstructure of the rapidly solidified foil of the hypoeutectic alloy Sn – 4.4 wt. % Zn. Journal of the Belarusian State University. Physics. 2021;2:44–52. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-2-44-52>

Авторы:

Василий Григорьевич Шепелевич – доктор физико-математических наук, профессор; профессор кафедры физики твердого тела физического факультета.

Денис Александрович Зерница – аспирант кафедры физики и математики физико-инженерного факультета. Научный руководитель – В. Г. Шепелевич.

Authors:

Vasili G. Shepelevich, doctor of science (physics and mathematics), full professor; professor at the department of solid state physics, faculty of physics.

shepelevich@bsu.by

Denis A. Zernitsa, postgraduate student at the department of physics and mathematics, faculty of physics and engineering.

dzernitsa@mail.ru





THE MICROSTRUCTURE OF THE RAPIDLY SOLIDIFIED FOIL OF THE HYPOEUTECTIC ALLOY Sn – 4.4 wt. % Zn

V. G. SHEPELEVICH^a, D. A. ZERNITSA^b

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bMozyr State Pedagogical University named after I. P. Shamyakin,
28 Studenckaja Street, Mazyr 247760, Belarus

Corresponding author: D. A. Zernitsa (dzernitsa@mail.ru)

The article presents the results of a study of the microstructure of the rapidly solidified foil of the hypoeutectic alloy Sn – 4.4 wt. % Zn. It was found that the investigated alloy has a two-phase structure, which consists of solid solutions of tin and zinc. Doping of tin with zinc leads to a decrease in the unit cell parameter. The difference between the unit cell parameters of a rapidly solidified alloy in comparison with an alloy of pure tin tends to decrease during holding, which is due to strong supercooling of the melt during its production at ultrahigh speeds, and the formation of a supersaturated solid solution of zinc in tin, which, due to high homological temperatures, as a consequence, active diffusion processes, decomposes at room temperature. It has been established that a microcrystalline structure is formed in the foil of the alloy under study, in the cross section of which there are uniformly distributed equiaxed dispersed dark zinc precipitates against the background of a light tin matrix; the absence of zinc plates in the foil reduces the ability to brittle fracture. The unequal distribution of the average chord of random secants on the grains in the surface layers *A* is caused by the release of heat, which leads to a decrease in the supercooling of the subsequent layers of the melt, and an increase in the grain size as the crystallisation front moves. It was found that in the (301) plane along the $[103]$ direction, tin twinning is observed, which occurs under the action of quenching stresses at high crystallisation rates. The alloy under study has a (100) tin texture, the formation of which is associated with the fact that the (100) plane is the most densely packed, which promotes the growth of grains with this orientation at the highest rate.

Keywords: rapidly solidified alloy; lead-free materials; Sn – Zn alloy; hypoeutectics; microstructure; grain; texture.

Acknowledgements. The work was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus under grants (project 1410gr/2021, state registration No. 20211069 dated 06.05.2021).

Введение

Оловянно-цинковые сплавы широко используются в качестве защитных покрытий и припоев [1; 2], что имеет важное значение для многих отраслей промышленности (аэрокосмической, энергетической, автомобильной и др.), в которых существует острая потребность в эффективных и качественных соединительных материалах при сборке электронных компонентов [3–5]. Отсутствие в них свинца способствует сохранению окружающей среды и созданию безопасных условий труда.

Свойства сплавов во многом зависят от их химического состава и условий изготовления. Для улучшения характеристик припоев разрабатываются многокомпонентные сплавы. В последние десятилетия для получения сплавов активно применяются высокоскоростное затвердевание, относящееся к энерго- и ресурсосберегающим технологиям [6–9]. При этом достигается скорость охлаждения расплава не менее 10^5 K/c, а структура образующейся фольги существенно отличается от структуры сплавов, получаемых при малых и средних скоростях охлаждения [6–8]. Высокие скорости охлаждения расплава приводят к формированию неравновесных структур, обладающих рядом интересных особенностей, выраженных в измельчении фаз и структуры и однородном распределении компонентов в твердых растворах, образовании новых метастабильных фаз, уменьшении микросегрегаций до их полного устранения и т. д. [6].

Значительное число работ посвящено исследованию структуры быстрозатвердевших фольг эвтектики, содержащей 8,8 мас. % Zn [10; 11], однако изучению системы Sn – Zn в области доэвтектических составов уделено мало внимания. В связи с этим актуальной задачей является исследование микро-структуры, особенностей распределения зерен и формирования текстуры в фольге доэвтектического сплава Sn – 4,4 мас. % Zn, полученного высокоскоростным затвердеванием из жидкого состояния.

Методика эксперимента

Сплав Sn – 4,4 мас. % Zn (чистота – не менее 99,99 %) изготовлен сплавлением компонентов в кварцевой ампуле с последующим охлаждением со скоростью 10^2 K/c при заливке в графитовую изложницу [7]. Кусочек сплава массой $\approx 0,2$ г повторно расплавлялся и инжектировался на внутреннюю полированную поверхность медного цилиндра диаметром 20 см (частота вращения – около 15 м/с). Скорость охлаждения расплава составляла не менее $5 \cdot 10^5$ K/c [8]. Затвердевший сплав имел форму фольги, длина которой достигала 15 см, ширина – 10 мм, а толщина равнялась 30–80 мкм.



Исследование микроструктуры сплава выполнено с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455VP (*Carl Zeiss*, Германия), имеющего приставки для проведения рентгеновского спектрального микроанализа и фазового анализа HKL Channel 5 (*Oxford Instruments*, Великобритания).

Для определения параметров микроструктуры применялся стереометрический анализ [12]. Относительная погрешность при этом составляла около 8–12 %. Для определения параметра кристаллической решетки и текстуры использовался дифрактометр ДРОН-3 с медным анодом. Текстура фольг изучалась с помощью обратных полюсных фигур. Полюсная плотность p_{hkl} дифракционных линий hkl олова и цинка рассчитывалась по методу Харриса [13]. Измерения параметров элементарной ячейки кристаллической решетки проведены в соответствии с положением дифракционной линии 400 олова.

Результаты и их обсуждение

Дифрактограмма фольги сплава Sn – 4,4 мас. % Zn содержит четкие дифракционные линии олова (200, 101, 211, 301 и др.) и слабовыраженные дифракционные линии цинка (0002, 1010, 1011, 1012 и др.), т. е. быстрозатвердевшая фольга сплава Sn – 4,4 мас. % Zn имеет двухфазную структуру, состоящую из твердых растворов олова и цинка.

Параметры кристаллической решетки a для чистого олова и сплава Sn – 4,4 мас. % Zn определялись по положению дифракционной линии 400. Их значения составили $a_{\text{Sn}} = 5,830 \text{ \AA}$ и $a_{\text{Sn-Zn}} = 5,819 \text{ \AA}$ соответственно. При этом разница между параметрами решеток a_{Sn} и $a_{\text{Sn-Zn}}$ монотонно уменьшается при комнатной температуре. Это объясняется тем, что при высокой скорости охлаждения расплава происходит его сильное переохлаждение, и цинк захватывается при кристаллизации олова. При этом образуется пере-

сыщенный твердый раствор цинка в олове, что и обуславливает уменьшение параметра кристаллической решетки. Комнатная температура является высокой для олова: происходят диффузионные процессы, которые приводят к постепенному распаду пересыщенного твердого раствора, сопровождаемому увеличением его параметра кристаллической решетки, что наблюдается экспериментально.

Поперечное сечение быстрозатвердевшей фольги доэвтектического сплава Sn – 4,4 мас. % Zn представлено на рис. 1. На изображении видны однородно распределенные темные равноосные дисперсные выделения на фоне светлой матрицы. С помощью рентгеноспектрального микроанализа установлено, что темные выделения являются цинком, а светлые – твердым раствором олова. Стереометрическим анализом (методом случайных секущих) определены параметры дисперсной структуры (табл. 1).

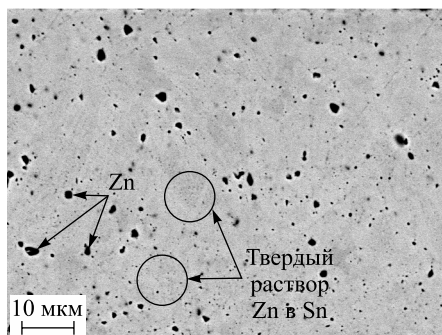


Рис. 1. Микроструктура поперечного сечения быстрозатвердевшей фольги сплава Sn – 4,4 мас. % Zn

Fig. 1. Microstructure of the cross-section of a rapidly solidified foil of the Sn – 4.4 wt. % Zn

Таблица 1

Параметры микроструктуры
быстрозатвердевшего сплава Sn – 4,4 мас. % Zn

Table 1

The parameters of the microstructure
of the rapidly solidified alloy Sn – 4.4 wt. % Zn

Параметры	Значение
Объемная доля цинка	0,038
Средняя хорда случайных секущих на сечениях выделений цинка, мкм	0,30
Удельная поверхность межфазных границ, мкм ⁻¹	0,38
Число частиц в единице объема, мкм ⁻³	1,7
Расстояние между частицами, мкм	0,8

Так как плотности цинка и олова незначительно отличаются, то заниженные значения объемной доли цинка, связанные с выделением, свидетельствуют о том, что часть атомов цинка находятся в твердом растворе на основе олова. Большие значения удельной поверхности межфазных границ и числа частиц в единице объема, а также малые значения средней хорды случайных секущих и расстояния между



частицами свидетельствуют о дисперсности выделений второй фазы в оловянной матрице. В фольгах исследуемого сплава не наблюдается пластинчатых выделений цинка. Их отсутствие уменьшает способность фольг к хрупкому разрушению, что имеет важное практическое значение.

Исследование структуры зерен методом дифракции отраженных электронов дает возможность выявить высокоугловые границы зерен и субзеренные границы в отдельных зернах. Изображение зеренной структуры быстрозатвердевшей фольги сплава Sn – 4,4 мас. % Zn в слое, прилегающем к кристаллизатору (*A*), и в слое, контактирующем с атмосферой (*B*), приведено на рис. 2. Толстыми черными линиями друг от друга отделены зерна, тонкими – малоугловые границы.

Методом случайных секущих на поверхности слоев *A* и *B* определены хорды на сечениях зерен олова. Их распределение по размерным группам приведено на рис. 3.

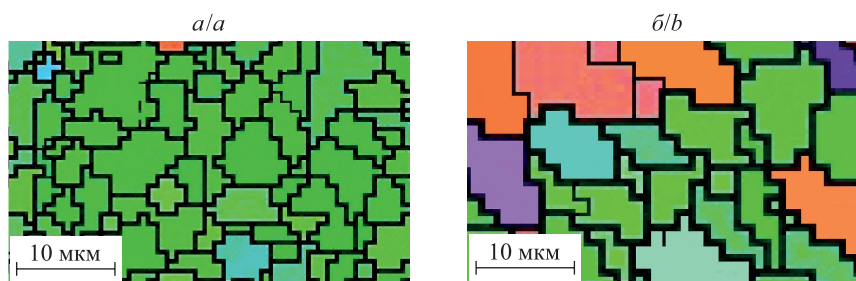


Рис. 2. Зеренная структура быстрозатвердевшей фольги:
a – в слое, прилегающем к кристаллизатору (*A*); *b* – в слое, контактирующем с атмосферой (*B*)

Fig. 2. Grain structure of the rapidly solidified foil:
a – in the layer adjacent to the mold (*A*); *b* – in the layer in contact with the atmosphere (*B*)

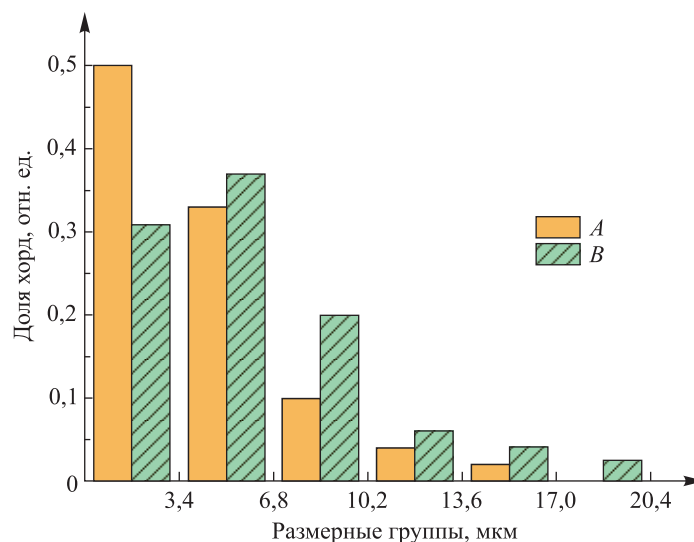


Рис. 3. Распределение хорд случайных секущих
на сечениях зерен слоев *A* и *B* фольги сплава Sn – 4,4 мас. % Zn

Fig. 3. Distribution of chords of random secants
on the cross-sections of grains of layers *A* and *B* of the foil of the Sn – 4.4 wt. % Zn

Самое большое число хорд для слоя *A*, контактирующего с кристаллизатором, приходится на наименьшую группу (0; 3,4 мкм), для слоя *B*, расположенного на противоположной стороне фольги, – на вторую размерную группу (3,4; 6,8 мкм). Значения средних хорд D_{Sn} случайных секущих на зернах рассматриваемых слоев равны 3,8 и 5,1 мкм соответственно (табл. 2), т. е. в быстрозатвердевшей фольге доэвтектического сплава Sn – 4,4 мас. % Zn образуется микрокристаллическая структура. Удельная поверхность высокоугловых границ $S_{вуг}$ зерен в слоях *A* и *B* равна 0,53 и 0,39 мкм⁻¹ соответственно. Образование микрокристаллической структуры в фольге исследуемого сплава обусловлено значительным переохлаждением жидкости, достигающим нескольких десятков градусов [7]. В этом случае увеличение скорости образования центров кристаллизации превосходит увеличение скорости их роста [8], что способствует измельчению зеренной структуры. При затвердевании слоя сплава, прилегающего к поверхности кристаллизатора, выделяется теплота, что приводит к уменьшению переохлаждения последующих слоев расплава [8], обуславливая увеличение зерен по мере перемещения фронта кристаллизации.



На стыках трех зерен образуются границы зерен, называемые ребрами. На изображении зеренной структуры фольг они имеют вид точек, из которых выходят изображения трех высокоугловых границ. Стереометрическим анализом [12] проведены определения плотности ребер зерен L_p . Для слоев A и B она равна 1,50 и 0,64 мкм^{-2} соответственно.

Таблица 2

Параметры зеренной структуры твердого раствора олова
быстрозатвердевшего сплава Sn – 4,4 мас. % Zn

Table 2

The parameters of the grain structure of the solid solution
of tin of the rapidly solidified alloy Sn – 4.4 wt. % Zn

Параметры	Поверхность	
	A	B
D_{Sn} , мкм	3,8	5,1
$S_{\text{выг}}$, мкм^{-1}	0,53	0,39
L_p , мкм^{-2}	1,5	0,64

Зерна в оловянной матрице быстрозатвердевшей фольги сплава Sn – 4,4 мас. % Zn разориентированы друг относительно друга. С помощью приставки HKL Channel 5 к растровому электронному микроскопу изучено распределение углов разориентации соседних зерен. Установлено, что в обоих слоях фольги (прилежащем к кристаллизатору и контактирующем с атмосферой) наблюдается максимум в распределении разориентировок соседних зерен в зависимости от величины угла (рис. 4) для коррелированных зеренных границ. Он отмечен в области углов от 56° до 64° .

В случае некоррелированных границ (рис. 5) максимум отсутствует. Существование максимума для коррелированных границ целесообразно связать со способностью олова к двойникованию в плоскости (301) вдоль направления $[\bar{1}03]$, которое проявляется под действием закалочных напряжений, возникающих при высокоскоростном затвердевании [14], что было обнаружено нами ранее при исследовании быстрозатвердевшего эвтектического сплава Sn – 8,8 мас. % Zn [15].

Расчет показал, что двойникование в данной системе приводит к различию ориентации кристаллических решеток между исходной и двойниковой областью на 63° .

Исследование текстуры матрицы проведено для поверхностного слоя, прилежащего к кристаллизатору в процессе сверхбыстрого затвердевания. Значение полюсных плотностей дифракционных линий олова в слое фольги, контактирующем с кристаллизатором, представлено в табл. 3. Наибольшая полюсная плотность принадлежит дифракционной линии 200 олова, т. е. твердый раствор олова, содержащий цинк, имеет текстуру (100). Ее формирование связано с тем, что плоскость (100) является наиболее плотноупакованной, благодаря чему зерна с такой ориентацией характеризуются наибольшей скоростью роста.

Таблица 3

Полюсные плотности дифракционных линий
быстрозатвердевшей фольги сплава Sn – 4,4 мас. % Zn

Table 3

Pole densities of diffraction lines
of rapidly solidified alloy foil Sn – 4.4 wt. % Zn

Дифракционные линии	200	101	220	211	301	112
Полюсные плотности	5,0	0,4	0,1	0,2	0,2	0,1

Таким образом, быстрозатвердевшие фольги доэвтектического сплава Sn – 4,4 мас. % Zn, полученные высокоскоростным затвердеванием, состоят из дисперсных равноосных выделений цинка, однородно распределенных в пересыщенном твердом растворе олова. В фольгах образуются микроструктурная структура и текстура (100) твердого раствора олова. В распределении коррелированных границ зерен по углам имеется максимум, обусловленный двойникованием в олове. Фольги сплава не содержат пластинчатых выделений цинка, что уменьшает его способность к хрупкому разрушению и имеет важное практическое значение.

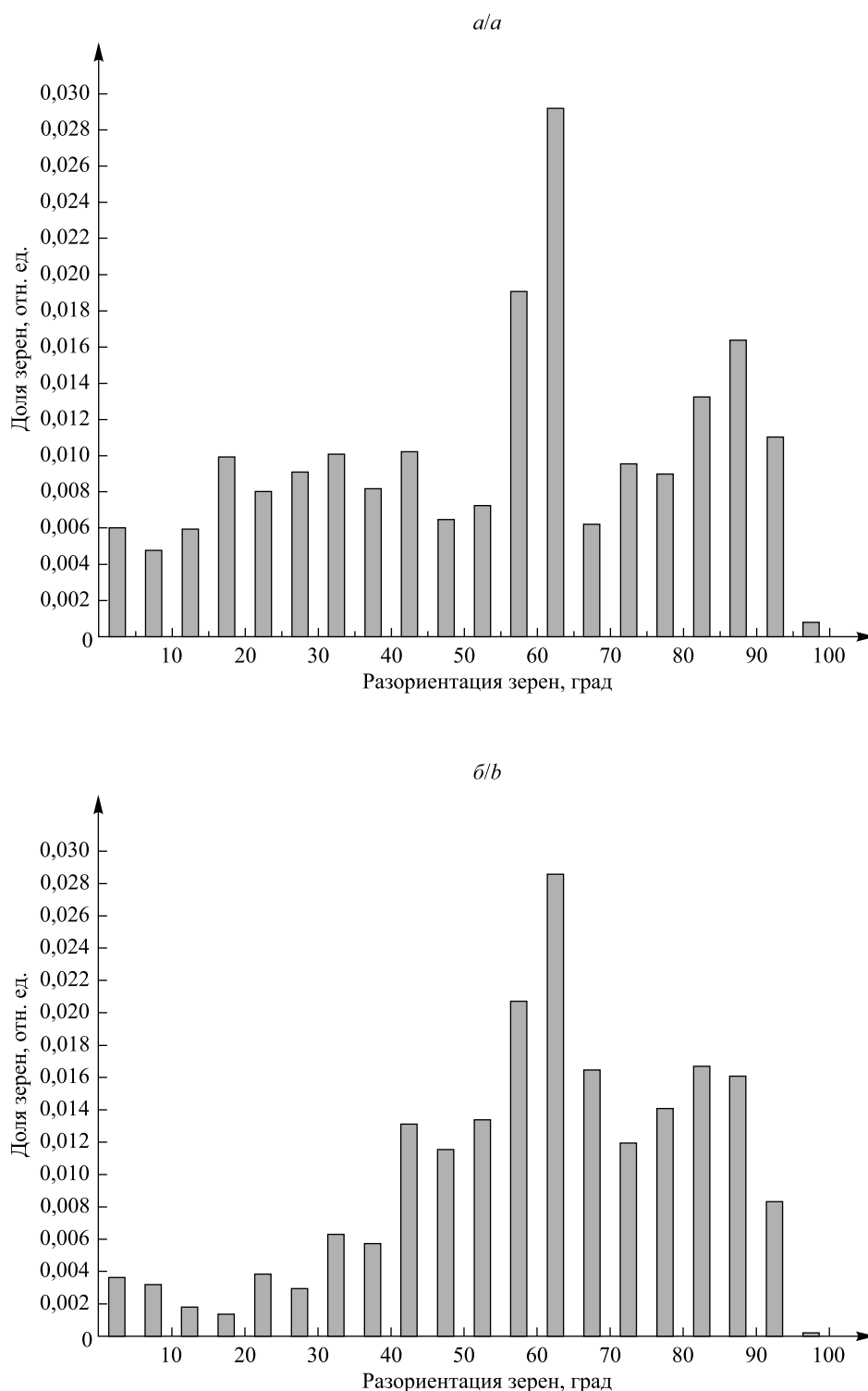


Рис. 4. Разориентация коррелированных границ соседних зерен в слое, прилегающем к кристаллизатору (а), и в слое, контактирующем с атмосферой (б)

Fig. 4. Misorientation of correlated boundaries of neighbouring grains in layer adjacent to the crystalliser (a) and in a layer in contact with the atmosphere (b)

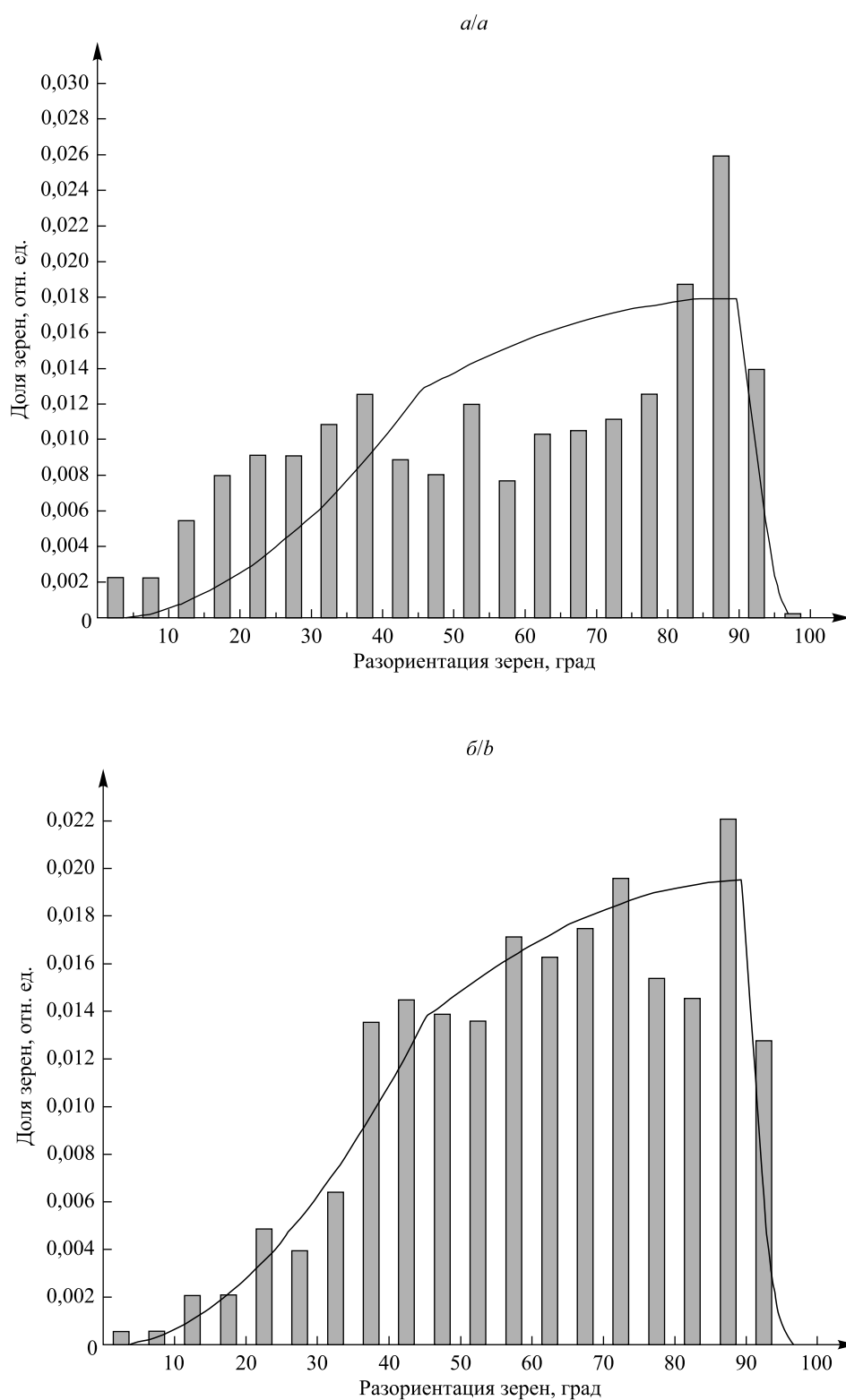


Рис. 5. Разориентация некоррелированных границ соседних зерен в слое, прилегающем к кристаллизатору (а), и в слое, контактирующем с атмосферой (б)

Fig. 5. Misorientation of uncorrelated boundaries of neighbouring grains in layer adjacent to the crystalliser (a) and in a layer in contact with the atmosphere (b)



Заключение

По результатам проведенного исследования можно сделать следующие выводы.

1. В сплаве Sn – 4,4 мас. % Zn, полученном сверхбыстрым охлаждением, образуется пересыщенный твердый раствор цинка в олове, который вследствие протекания диффузионных процессов распадается.
2. Выделения второй фазы являются дисперсными, и часть из них находятся в твердом растворе на основе олова.
3. На обеих сторонах фольги наблюдается максимум в распределении разориентировок соседних зерен в зависимости от величины угла для коррелированных границ зерен, тогда как для некоррелированных границ максимума не наблюдается.
4. В быстрозатвердевшем доэвтектическом сплаве Sn – 4,4 мас. % Zn формируется микрокристаллическая структура с текстурой (100) твердого раствора олова, содержащего цинк.

Библиографические ссылки

1. Кечин ВА, Люблинский ЕЯ. *Цинковые сплавы*. Москва: Металлургия; 1986. 247 с.
2. Захаров АМ. *Промышленные сплавы цветных металлов. Фазовый состав и структурные составляющие*. Москва: Металлургия; 1980. 256 с.
3. Santos WLR, Brito C, Bertelli F, Spinelli JE, Garcia A. Microstructural development of hypoeutectic Zn – (10–40) wt. % Sn solder alloys and impacts of interphase spacing and macrosegregation pattern on hardness. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015; 647:989–996. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.05.195.
4. Islam RA, Wu BY, Alam MO, Chan YC, Jillek W. Investigations on microhardness of Sn – Zn based lead-free solder alloys as replacement of Sn – Pb solder. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005;392(1–2):149–158. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.08.079.
5. Kociubczyk AI, Rozicki R, Scheiber VL, Ares AE. Solidification and evaluation of thermal parameters of Sn – Zn eutectic alloys horizontally solidified. In: Allanore A, Bartlett L, Cong Wang, Lifeng Zhang, Jonghyun Lee, editors. *EPD congress 2016*. Cham: Springer; 2016. p. 97–104. DOI: 10.1007/978-3-319-48111-1_11.
6. Васильев ВА, Митин БС, Пашков ИН, Серов ММ, Скуридин АА, Лукин АА и др. *Высокоскоростное затвердевание расплава (теория, технология и материалы)*. Митин БС, редактор. Москва: Интернет инжиниринг; 1998. 400 с.
7. Шепелевич ВГ. *Быстрозатвердевшие легкоплавкие сплавы*. Минск: БГУ; 2015. 192 с.
8. Мирошниченко ИС. *Закалка из жидкого состояния*. Москва: Металлургия; 1982. 168 с.
9. Пашков ИН, Пикунов МВ, Таволжанский СА, Пашков АИ. Разработка процессов получения и применения сплавов припоев в дисперсном состоянии с микрокристаллической или аморфной структурой. *Металлургия*. 2010;6:43–45.
10. Şahin M, Karakurt F. The effect of the solidification rate on the physical properties of the Sn – Zn eutectic alloy. *Physica B: Condensed Matter*. 2018;545:48–54. DOI: 10.1016/j.physb.2018.06.003.
11. Yanxia Jing, Guangmin Sheng, Guoji Zhao. Influence of rapid solidification on microstructure, thermodynamic characteristic and the mechanical properties of solder/Cu joints of Sn – 9Zn alloy. *Materials and Design*. 2013;52:92–97. DOI: 10.1016/j.matdes.2013.05.011.
12. Салтыков СА. *Стереометрическая металлография*. Москва: Металлургия; 1976. 270 с.
13. Русаков АА. *Рентгенография металлов*. Москва: Атомиздат; 1977. 479 с.
14. Хоникомб Р. *Пластическая деформация металлов*. Любов БЯ, редактор. Москва: Мир; 1972. 408 с.
15. Зерница ДА, Шепелевич ВГ. Формирование структуры быстрозатвердевшей фольги эвтектического сплава Sn – 8,8 мас. % Zn. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2020;12:601–608. DOI: 10.26456/pcasnn/2020.12.601.

References

1. Kechin VA, Lyublinskii EYa. *Tsinkovye splavy* [Zinc alloys]. Moscow: Metallurgiya; 1986. 247 p. Russian.
2. Zakharov AM. *Promyshlennyye splavy tsvetnykh metallov. Fazovyi sostav i strukturnye sostavlyayushchie* [Industrial alloys of non-ferrous metals. Phase composition and structural components]. Moscow: Metallurgiya; 1980. 256 p. Russian.
3. Santos WLR, Brito C, Bertelli F, Spinelli JE, Garcia A. Microstructural development of hypoeutectic Zn – (10–40) wt. % Sn solder alloys and impacts of interphase spacing and macrosegregation pattern on hardness. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015; 647:989–996. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.05.195.
4. Islam RA, Wu BY, Alam MO, Chan YC, Jillek W. Investigations on microhardness of Sn – Zn based lead-free solder alloys as replacement of Sn – Pb solder. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005;392(1–2):149–158. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.08.079.
5. Kociubczyk AI, Rozicki R, Scheiber VL, Ares AE. Solidification and evaluation of thermal parameters of Sn – Zn eutectic alloys horizontally solidified. In: Allanore A, Bartlett L, Cong Wang, Lifeng Zhang, Jonghyun Lee, editors. *EPD congress 2016*. Cham: Springer; 2016. p. 97–104. DOI: 10.1007/978-3-319-48111-1_11.
6. Vasil'ev VA, Mitin BS, Pashkov IN, Serov MM, Skuridin AA, Lukin AA, et al. *Vysokoskorostnoye zatverdevaniye rasplova (teoriya, tekhnologiya i materialy)* [High-rate melt solidification (theory, technology and materials)]. Mitin BS, editor. Moscow: Internet inzhiniring; 1998. 400 p. Russian.
7. Shepelevich VG. *Bystrozatverdevshie legkoplavkie splavy* [Rapidly solidified fusible alloys]. Minsk: Belarusian State University; 2015. 192 p. Russian.
8. Miroshnichenko IS. *Zakalka iz zhidkogo sostoyaniya* [Quenching from the liquid state]. Moscow: Metallurgiya; 1982. 168 p. Russian.



9. Pashkov IN, Pikunov MV, Tavalzhanskii SA, Pashkov AI. [Development of the processes of obtaining and using alloy solders in the dispersion state with a microcrystalline or amorphous structure]. *Metallurgiya*. 2010;6:43–45. Russian.
10. Şahin M, Karakurt F. The effect of the solidification rate on the physical properties of the Sn – Zn eutectic alloy. *Physica B: Condensed Matter*. 2018;545:48–54. DOI: 10.1016/j.physb.2018.06.003.
11. Yanxia Jing, Guangmin Sheng, Guoji Zhao. Influence of rapid solidification on microstructure, thermodynamic characteristic and the mechanical properties of solder/Cu joints of Sn – 9Zn alloy. *Materials and Design*. 2013;52:92–97. DOI: 10.1016/j.matdes.2013.05.011.
12. Saltykov SA. *Stereometricheskaya metallografiya* [Stereometric metallography]. Moscow: Metallurgiya; 1976. 270 p. Russian.
13. Rusakov AA. *Rentgenografiya metallov* [X-ray diffraction analysis of metals]. Moscow: Atomizdat; 1977. 479 p. Russian.
14. Honeycombe RWK. *The plastic deformation of metals*. London: Edward Arnold; 1968. 477 p.
Russian edition: Honeycombe R. *Plasticheskaya deformatsiya metallov*. Lyubov BYa, editor. Moscow: Mir; 1972. 408 p.
15. Zernitsa DA, Shepelevich VG. The structure formation of rapidly solidified foil of the eutectic alloy Sn – 8.8 wt. % Zn. *Physical and Chemical Aspects of the Study of Clusters, Nanostructures and Nanomaterials*. 2020;12:601–608. Russian. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.601.

Получена 02.02.2021 / исправлена 21.04.2021 / принята 22.04.2021.
Received 02.02.2021 / revised 21.04.2021 / accepted 22.04.2021.

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES

УДК 537.622

ЭКСТРАОРДИНАРНЫЙ И ПЛАНАРНЫЙ ЭФФЕКТЫ ХОЛЛА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ПЕРМАЛЛОЯ

В. И. ГОЛОВЧУК¹⁾, М. Г. ЛУКАШЕВИЧ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Изучены петли гистерезиса холловского сопротивления в тонких ($d = 80\text{--}280$ нм) магнитоупорядоченных пленках пермаллоя ($\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}$) при $T = 300$ К, и разных углах ($\varphi = 0\text{--}360^\circ$) между плоскостью пленки и направлением магнитного поля (экстраординарный и обычный эффекты Холла), и разных углах ($\theta = 0\text{--}90^\circ$) между направлением магнитного поля и протекающим током (планарный эффект Холла при $\varphi = 0^\circ$) в магнитном поле с индукцией до $B = 1,25$ Тл. Пленки получены на ситалловой подложке методом ионно-лучевого распыления. Как в экстраординарном, так и планарном эффекте Холла при перемагничивании наблюдаются резкие пики холловского сопротивления, обусловленные изменением при перемагничивании анизотропии сопротивления магнитоупорядоченной среды. В экстраординарном эффекте Холла положение и ширина пика на полувысоте определяются углом между направлением магнитного поля и плоскостью пленки. Показано, что при приближении направления внешнего магнитного поля к направлению спонтанной намагниченности пленки магнитное поле положения B_H и полуширина пика ΔB_H увеличиваются. В интервале углов $\varphi = 0\text{--}90^\circ$ B_H и ΔB_H пика холловского сопротивления изменяются в близких интервалах ($\Delta B \approx 0,2\text{--}5,0$ мТл). Обнаружена немонотонная зависимость холловского сопротивления и положения его пика в планарном эффекте Холла от угла между протекающим током и направлением

Образец цитирования:

Головчук ВИ, Лукашевич МГ. Экстраординарный и планарный эффекты Холла в тонких пленках пермаллоя. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2021;2:53–60 (на англ.).
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-2-53-60>

For citation:

Halauchuk VI, Lukashevich MG. Extraordinary and planar Hall effects in thin permalloy films. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2021;2:53–60.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-2-53-60>

Авторы:

Виктория Ивановна Головчук – аспирантка кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники физического факультета. Научный руководитель – М. Г. Лукашевич.
Михаил Григорьевич Лукашевич – доктор физико-математических наук, профессор; профессор кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники физического факультета.

Authors:

Viktoryia I. Halauchuk, postgraduate student at the department of semiconductor physics and nanoelectronics, faculty of physics.
golovchuk@bsu.by
Michail G. Lukashevich, doctor of science (physics and mathematics), full professor; professor at the department of semiconductor physics and nanoelectronics, faculty of physics.
lukashevich@bsu.by





магнитного поля, обусловленная изменением продольной и поперечной компонент сопротивления магнитоупорядоченной среды внешним магнитным полем. Определены величины обычного и экстраординарного коэффициентов Холла: $R_{H_0} = 6 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{Кл}$ и $R_{H_1} = 3,2 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{Кл}$ соответственно.

Ключевые слова: пермаллой; экстраординарный эффект Холла; планарный эффект Холла; подложка; пленка; магнитное упорядочение.

EXTRAORDINARY AND PLANAR HALL EFFECTS IN THIN PERMALLOY FILMS

V. I. HALAUCHUK^a, M. G. LUKASHEVICH^a

^bBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: V. I. Halauchuk (golovchuk@bsu.by)

The Hall resistance hysteresis loops in thin ($d = 80\text{--}280 \text{ nm}$) magnetically ordered permalloy films ($\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$) were studied at room temperature at different angles between the film plane and the magnetic field direction ($\varphi = 0\text{--}360^\circ$) (extraordinary and ordinary Hall effects), at different angles ($\theta = 0\text{--}90^\circ$) between the magnetic field direction and the flowing current (planar Hall effect at $\varphi = 0^\circ$) in a magnetic field up to $B = 1.25 \text{ T}$. The thin films were obtained on siall dielectric substrate by ion beam sputtering. Sharp peaks of the Hall resistance were observed in the extraordinary and planar Hall effects during the magnetisation reversal of the films due to a change of the magnetisation direction with respect to the sampling current direction. In the extraordinary Hall effect the position and full width at half maximum of a peak is determined by the angle between the magnetic field direction and the film plane. It has been shown that as the direction of the external magnetic field approaches the spontaneous magnetisation direction, both the peak magnetic field position B_p and the full width at half maximum of the peak ΔB_p increase. In the angles range of $\varphi = 0\text{--}90^\circ$ B_p and ΔB_p varies in the magnetic field range from $\Delta B \approx 0.2$ to 5.0 mT . A non-monotonic dependence of the planar Hall resistance and its peak position on the angle between the flowing current and the magnetic field direction was detected. It is related to the change of the longitudinal and transverse components the resistance of the magnetically ordered solids by an external magnetic field. The values of the ordinary and extraordinary Hall effects coefficients have been determined: $R_{H_0} = 6 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{C}$ and $R_{H_1} = 3.2 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{C}$, respectively.

Keywords: permalloy; extraordinary Hall effect; planar Hall effect; substrate; film; magnetic ordering.

Introduction

Finding the correlation between the magnetic and galvanomagnetic characteristics of thin films and multi-layer structures with different types of magnetic ordering and magnetic anisotropy, alternating magnetic and non-magnetic layers with different electron transfer mechanisms has been the subject of active experimental and theoretical investigations due to the promising prospects in the solid-state electronics [1; 2]. The last two decades have been characterised by a rapid transition from the use of resistance anisotropy effects in magnetically ordered solids to the use of giant and tunneling magnetoresistive effects [3–6]. Of a great interest is the study the influence of domain walls on the magnitude of the resistance and its change during magnetisation reversals in thin films and multi-layer structures and, in particular, when the layer thicknesses are close to the characteristic lengths of magnetic interactions or the electron transport [7–9]. The change of the sign of the magnetoresistive effect was observed in bilayer superconductor or ferromagnet structures at a change of the type of the domain structure in a ferromagnet [10], as well as in a thin film permalloy Corbino disk [11] at a magnetisation reversal in the direction perpendicular to the disk plane. The aim of this work was to study the features of the extraordinary Hall effect (EHE) and the planar Hall effect (PHE) hysteresis in thin permalloy films and the transition from the ordinary Hall effect (OHE) and the EHE to the PHE, as well as the dependency of this effect on the angle between the flowing current and the magnetic field direction.

Experimental methods

The permalloy thin films ($\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$) were obtained by ion-beam sputtering of a target onto a siall dielectric substrate in an external magnetic field with the induction of $B = 0.01 \text{ T}$. The thickness of the films was varied in the range of $d = 80\text{--}280 \text{ nm}$. The surface morphology and the magnetic microstructure of the films were presented in [11]. The samples in the form of a rectangular parallelepiped were prepared by photolithography



and etching. In order to avoid the short-circuiting effect of the current contacts on the Hall voltage, the ratio of the sample length to its width was at least three and varied in the range from 3 to 5. No dependence of the effects on the film thickness and the length-to-width ratio was observed.

Ohmic contacts were formed by a deposition of low-melting solder on the film surface, to which copper wires were soldered. The Hall effect was measured at $T = 300$ K in the field of an electromagnet with the induction up to $B = 1.25$ T and a Helmholtz coil with the induction up to 10 mT when scanning the field in positive and negative directions. The measurements were carried out at different angles (φ) between the magnetic field direction and sample plane as well as different angles (θ) between the sampling current and the external magnetic field direction when measuring the PHE. Since the processes of magnetisation reversal depend on the initial magnetic state, all measurements were carried out with a sequential increase in the magnetic field to a maximum value in two scanning directions at least four times. The Hall resistance $R_{yx} = \frac{U_y}{I_x}$ is defined as

a ratio of the potential difference measured between the Hall contacts to the sampling current. The magnetic field induction measurement error did not exceed 1.5 %, and the angle setting error between the magnetic field and plane of the sample direction did not exceed $\pm 1^\circ$. The angle setting error between the flowing current and the magnetic field direction when measuring the PHE did not exceed $\pm 3^\circ$. The estimation of the current and the voltage measurement errors showed that they did not exceed 0.008 and 0.1 %, respectively.

Results and discussion

Figure 1 shows the Hall resistance hysteresis loops of the permalloy film at different angles between the magnetic field direction and the sample plane. The sample has the form of a rectangular parallelepiped of 2×8 mm and a thickness of $d = 120$ nm. Despite the fact that at $\varphi = 0$ the voltage measured between the Hall contacts strictly speaking is not related to the Hall effect, we will use the well-established terms PHE when the magnetic field is parallel to the film plane and EHE as well as OHE measured at arbitrary angles φ . As can be seen, an increase in the field leads to a rather sharp increase in the Hall resistance due to the dominance of the EHE because of the spontaneous magnetisation of the sample. Upon reaching the magnetisation saturation ($B > 0.7$ T), the slope of the Hall resistance is reduced and is determined by the action of the Lorentz force on the moving electrons, i. e. the OHE. The inset in fig. 1 shows the magnetisation hysteresis loop at $\varphi = 90^\circ$. One can see the value of magnetisation saturation field corresponds the change of the Hall resistance slope.

An increase in the angle φ leads to an expected increase in the value of the Hall resistance due to its dependence on the magnetic field component normal to the sample plane, and an increase in the slope in the region of a weak magnetic field where the EHE dominates. Moreover, one can see the asymmetry in the value of the Hall resistance when the direction of the magnetic field changes to the opposite. The lack of the Hall resistance symmetry upon a change of the magnetic field direction is most clearly manifested when measuring the EHE and the PHE (see fig. 1, curves 1 and 3, respectively). The asymmetry of the Hall resistance is typical for magnetic solids. It is related to the non-symmetric location of the Hall contacts and changes in the longitudinal and transverse components of the resistance anisotropy [12].

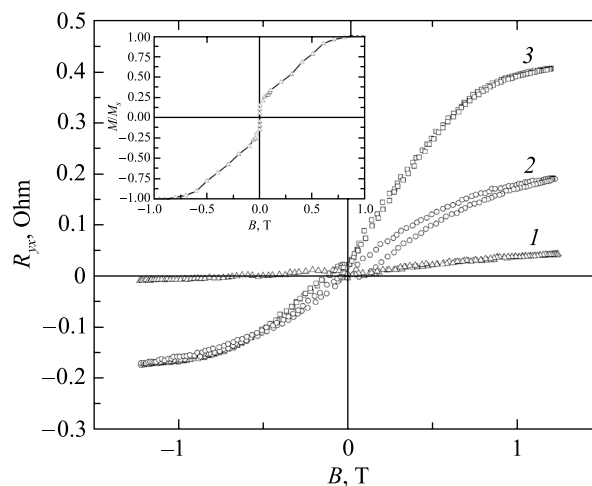


Fig. 1. The Hall resistance hysteresis loops of the permalloy film at different angles between the magnetic field direction and the sample plane φ : 1 – 0° ; 2 – 45° ; 3 – 90° . The inset shows the magnetisation hysteresis loop at $\varphi = 90^\circ$



It should be noted, that the value of the Hall resistance depends not only on the normal magnetic field component, but also on the manifestation of the sample resistance anisotropy induced by the external magnetic field and the presence of the resistance anisotropy, i. e. the ordinary or the so-called Lorenz magnetoresistance (OMR), or the anisotropic magnetoresistive effect (AMR). It should also be noted, that with a change in the measurement geometry one can expect the appearance of the size effect contributions. It is well known, that OMR reaches the maximum value when the ratio of the sample length to its size in the direction perpendicular to the electric and magnetic field is small [13]. It corresponds to the ratio of the length of a sample to its width $\varphi = 90^\circ$ and the ratio of the length to its thickness at $\varphi = 0^\circ$.

In addition one can see a sharp peak of the Hall resistance in the region of a very weak magnetic fields $B < 10$ mT, observed with the field increase in both field directions. The low field Hall resistance hysteresis loops at different φ is shown in fig. 2, *a – c*. The direction of the magnetic field change is shown by arrows. The peak amplitude weakly depends on the angle, while the peak position and it's full width at half maximum (FWHM) depends significantly on the measurement geometry.

The Hall coefficient of diamagnets depends on the charge carrier scattering mechanism, characterised through the Hall factor, which in metals equals to unity [14]. Consequently, the peaks of the EHE resistance are due to a change in the magnitude and direction of the film magnetisation during the magnetisation reversal and, as a consequence, due to a change in the longitudinal and transverse components of the AMR.

The dependence of the Hall resistance peak position on the φ for two magnetic field directions B_+ and B_- is shown in fig. 3. It can be seen that an increase in the angle φ leads to a peak position shift to the region of stronger fields. The most significant change is observed at $\varphi > 45^\circ$. Maximum value of the magnetic field peak position B_p is reached at $\varphi \approx 75^\circ$. In the range of angles $\varphi \approx 75-80^\circ$, the peak was practically not observed. A further increase in the angle to $\varphi = 180^\circ$ leads to a decrease in the peak field position to a value close to its position at $\varphi = 0^\circ$. The angular dependence of the peak position in the angle range of $180-360^\circ$ is similar to this dependence for the angles ranging in the interval of $\varphi = 0-180^\circ$. The absence of this feature in the range of angles of $\varphi = 90-180^\circ$ indicates that the magnetisation reversal of the film does not occur in the direction of the heavy axis, but corresponds to a change in the magnetisation direction to the opposite.

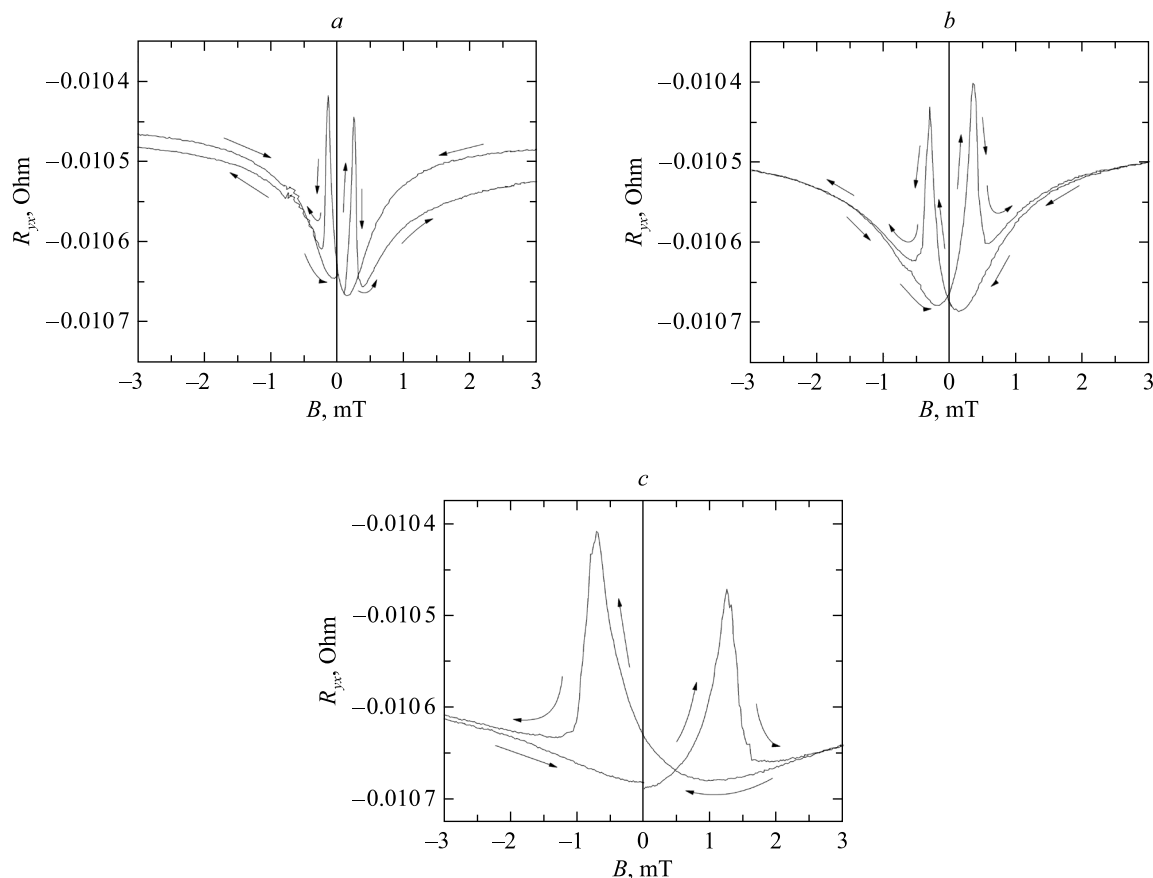


Fig. 2. Hysteresis loops of the Hall resistance of a permalloy film at different angles between magnetic field direction and the film plane in the region of low field φ : 1 – 0° ; 2 – 45° ; 3 – 90°

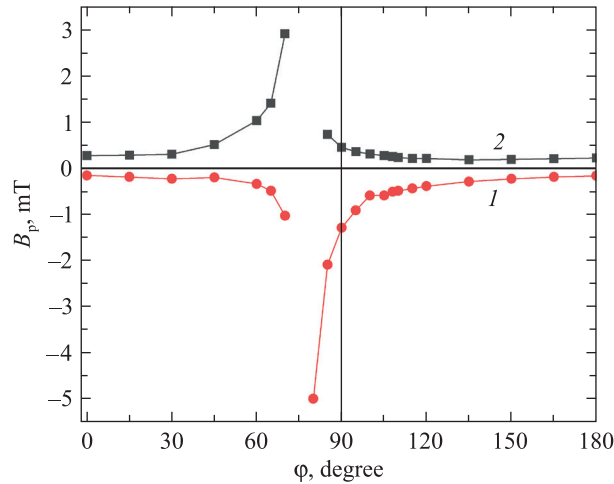


Fig. 3. Angular dependence of the position of the Hall resistance peak for two magnetic field directions B_+ (1) and B_- (2)

The Hall resistance peak and its angular dependence are caused by the rearrangement of the domain structure during the magnetisation reversal upon a change of φ . This indicates that the direction of the spontaneous magnetisation of the film is close to $\varphi \approx 75-80^\circ$ with respect to the film plane. This correlates with the stripe domain structure of the films under study [11].

However, the Hall resistance of magnetic solids can be approximated with a good accuracy by the additive contribution of the ordinary or extraordinary Hall coefficients by the expression [13; 15]:

$$R_{yx} = R_{H_0} H_{\text{int}} + R_{H_1} M,$$

where R_{H_0} is the ordinary Hall coefficient; R_{H_1} is the so-called extraordinary Hall coefficient, which is determined by the R_{H_0} and spontaneous (R_{H_s}) Hall coefficients: $R_{H_1} = R_{H_0} + R_{H_s}$. H_{int} is the internal magnetic field strength in the sample, and M is the magnetisation. Values of the ordinary and extraordinary Hall coefficients calculated from the experimental data (see fig. 1) are: $R_{H_0} = 6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{C}$ and $R_{H_1} = 3.2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{C}$. They are in a good agreement with the values for the permalloy films of a similar composition [12].

The amplitude of the Hall resistance peak weakly depends on φ , while its FWHM increases significantly as the direction of the external magnetic field approaches to $\varphi \approx 75-80^\circ$. This dependence is shown in fig. 4. One can see that it correlates well with the angular dependence of the peak position (see fig. 3 and 4). Such an angular dependence of the position of the Hall resistance peak and its FWHM is due to the significantly higher value of the film demagnetising factor in the direction perpendicular to the plane of the film. It leads to a greater value of the external magnetic field that is required to achieve an irreversible rearrangement of the sample domain structure and a magnetisation saturation for larger φ values.

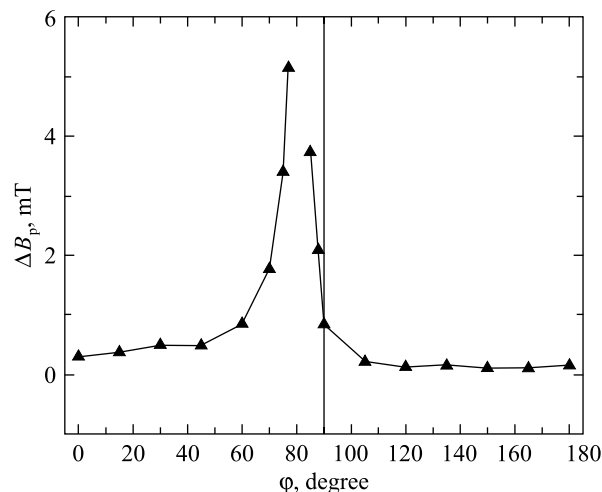


Fig. 4. The dependence of the FWHM of the Hall resistance peak on the angle between magnetic field direction and the film plane



The PHE in diamagnets is caused by the resistance anisotropy induced by the external magnetic field. It is determined by the angle between the magnetic field and the sample current directions and has maximum at $\theta = 45^\circ$ [16]. In a magnetically ordered films, the angular dependence of the PHE is determined not only by the OMR, but also by the AMR. The longitudinal and transverse components of the AMR have different values and moreover have different slopes in an external magnetic field. Typical for a magnetically ordered solid is an increase in the longitudinal component of the resistance and a decrease in the transverse one in an external magnetic field [17]. In this case the electrical field of the PHE is given by the relation [15]:

$$E_{pl} = j(\rho_{\parallel} - \rho_{\perp})\cos\theta\sin\theta,$$

where $\rho_{\parallel}$ and $\rho_{\perp}$ are specific resistance of the longitudinal and transverse components; j is the current density, and θ is the angle between the magnetic and electric fields. This means that the observed effect is determined not only by the angle between the current direction and the external magnetic field, but also by the difference between the magnetic fields influence on the longitudinal and transverse the components of the resistance. Figure 5 shows the dependence of the resistance of the PHE on the angle between the direction of the magnetic field and the sample current, when the EHE ($B = 0.25$ T, curve 1) and OHE ($B = 1$ T, curve 2) dominate.

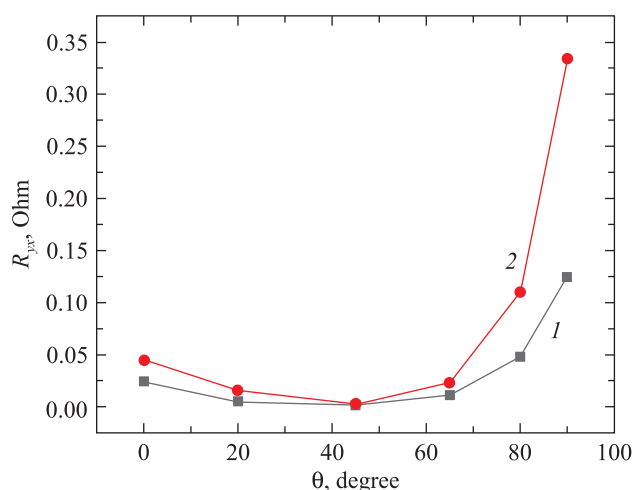


Fig. 5. Dependence of the PHE resistance on the angle between the magnetic field and the sampling current direction in a weak and strong magnetic fields: $B = 0.5$ T (1); $B = 1$ T (2)

An increase of the angle θ leads to a decrease in the PHE resistance, which reaches a minimum value at $\theta \approx 45^\circ$. When $\theta > 45^\circ$ the PHE resistance increases rather sharply. As noted above, the transverse component of resistance in magnetic solids in a magnetic field decreases. Therefore, the decrease of the PHE resistance in the angle range of $\theta \approx 0-45^\circ$ can be due to the rotation of the initial direction of the film magnetisation to the direction parallel the sampling current. At $\theta > 45^\circ$, a reverse process is presumably observed, i. e. a rotation of the magnetisation direction perpendicular to the sampling current. It should be noted, that there is a slight decrease in the demagnetising factor of the film in the angle range of $\theta = 0-45^\circ$ and a corresponding increase at large angles. It correlates with the angular dependence of the PHE. However, the change in the demagnetising factor in this case is insignificant. In our opinion, it's related to a change in the longitudinal and transverse components the resistance of magnetically ordered solids in an external magnetic field. Therefore the change demagnetising factor this effect is not very important.

When the magnetic field direction is parallel to the film plane, the classical size effect manifestation in the positive component of the OMR can be excluded, since this effect is minimal due to the low thickness of the film [13]. However, a possibility of an increase of the positive OMR component cannot be ruled out, since a change of θ in the range of $\theta = 0-90^\circ$ leads to a transition from the longitudinal to the transverse OMR effect. The transverse OMR is greater than the longitudinal one and can contribute to the OMR effect at $\theta > 45^\circ$. As one can see, this is especially pronounced in a strong magnetic field (see fig. 5, curve 2).

The Hall resistance peaks were observed also in PHE measurements. The amplitude of the PHE peaks was somewhat smaller. Since the peak position is determined by the magnetic field due to the rearrangement of the domain structure, the observed effects depend on the demagnetising factor of the sample. It was of interest to establish, how the position of the peak changes during the film magnetisation reversal in plane, i. e. when measuring the PHE as a function of the angle between the magnetic field and the sampling current direction.

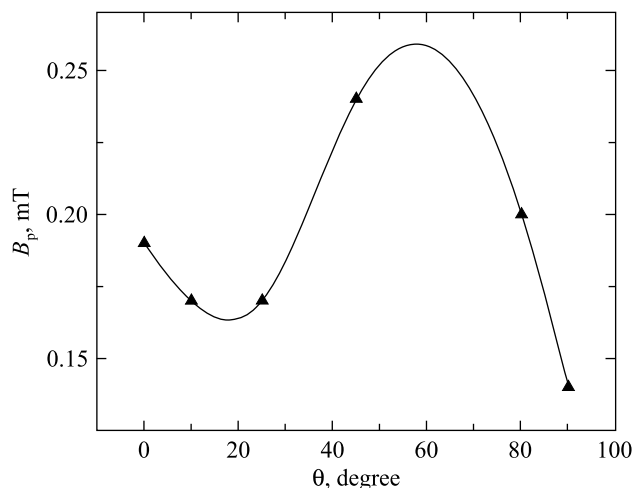


Fig. 6. The dependence of the planar Hall resistance peak position on the angle between the magnetic field and sampling current direction

The corresponding dependence is shown in fig. 6. The change of the peak position can be associated with a change of the demagnetising factor of the rectangular parallelepiped when the magnetic field rotates in plane. In this case the demagnetising factor decreases when the magnetic field direction approaches the diagonal of the parallelepiped and increases when the field moves away from it. However, as it was mentioned above, this change is insignificant, and does not correlate with the observed decrease in the peak position at $\theta > 60^\circ$, which may be related to the peculiarity of the in-plane remagnetisation of thin films with a perpendicular magnetic anisotropy.

Conclusion

The sharp peak in the EHE and PHE resistance was observed in thin permalloy films obtained by means of ion beam sputtering onto a dielectric substrate. This peak is caused by the domain structure rearrangement upon the magnetisation reversal of the film. The peak position of the Hall resistance and its FWHM of the EHE and PHE is determined by the angle between the magnetic field and the film plane direction, as well as by the angle between the sampling current and the external magnetic field. The position of the Hall resistance peak and its FWHM in the EHE both change in the range of $\Delta B \approx 0.2\text{--}5.0$ mT, when the angle between the film plane and the magnetic field direction changes in the range of $\varphi = 0\text{--}90^\circ$. The magnitudes of the ordinary and extraordinary Hall coefficients determined from the experimental data are: $R_{H_0} = 6 \cdot 10^{-9}$ m³/C and $R_{H_1} = 3.2 \cdot 10^{-8}$ m³/C, respectively. Non-monotonic dependences of the planar Hall resistance and its peak position are related to the change in the longitudinal and transverse components of the anisotropic resistance in magnetically ordered solids.

Библиографические ссылки

1. Wolf SA, Awschalom DD, Buhrman RA, Daughton JM, von Molnár S, Roukes ML, et al. Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. *Science*. 2001;294(5546):1488–1495. DOI: 10.1126/science.1065389.
2. Felser C, Fecher GH, editors. *Spintronics: from materials to devices*. Dordrecht: Springer; 2013. 379 p. DOI: 10.1007/978-90-481-3832-6.
3. McGuire TR, Potter RI. Anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic 3D alloys. *IEEE Transactions on Magnetics*. 1975; 11(4):1018–1038. DOI: 10.1109/TMAG.1975.1058782.
4. Baibich MN, Broto JM, Fert A, Nguyen Van Dau, Petroff F, Etienne P, et al. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Physical Review Letters*. 1988;61:2472–2475. DOI: 10.1103/PhysRevLett.61.2472.
5. Binasch G, Grünberg P, Saurenbach F, Zinn W. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical Review B*. 1989;39(7):4828–4830. DOI: 10.1103/physrevb.39.4828.
6. Julliere M. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics Letters A*. 1975;54(3):225–226. DOI: 10.1016/0375-9601(75)90174-7.
7. Corte-León H, Nabaei V, Manzin A, Fletcher J, Krzysteczko P, Schumacher HW, et al. Anisotropic magnetoresistance state space of permalloy nanowires with domain wall pinning geometry. *Scientific Reports*. 2014;4:6045. DOI: 10.1038/srep06045.
8. Xu YB, Vaz CAF, Hirohata A, Leung HT, Yao CC, Bland JAC, et al. Magnetoresistance of a domain wall at a submicron junction. *Physical Review B*. 2000;61(22):14901–14904. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.R14901.
9. Ravelosona D, Cebollada A, Briones F, Diaz-Paniagua C, Hidalgo MA, Batallan F. Domain-wall scattering in epitaxial FePd ordered alloy films with perpendicular magnetic anisotropy. *Physical Review B*. 1999;59(6):4322–4326. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.4322.
10. Русанов АЮ, Голикова ТЕ, Егоров СВ. Изменение знака магнеторезистивного эффекта в бислойных структурах сверхпроводник/ферромагнетик при смене типа доменной структуры в ферромагнетике. *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2008;87(3):204–209.



11. Головчук ВИ, Лукашевич МГ. Магнитная микроструктура и магниторезистивный эффект в диске Корбино с магнитным упорядочением. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2018;2:46–53.
12. Hurd CM. *The Hall effect in metals and alloys*. New York: Plenum Press; 1972. 416 p.
13. Lippman HJ, Kurt F. Der Geometrieinflus auf den transversalen magnetischen Widerstandseffekt bei rechteckformigen Halbleiterplatten. *Zeitschrift für Naturforschung*. 1958;13a(6):462–474.
14. Киреев ПС. *Физика полупроводников*. Москва: Высшая школа; 1975. 584 с.
15. Campbel IA, Fert A. Chapter 9. Transport properties of ferromagnets. In: Wohlfarth EP, editor. *Handbook of Ferromagnetic Materials. Volume 3*. Amsterdam: North-Holland; 1982. p. 747–804. DOI: 10.1016/S1574-9304(05)80095-1.
16. Зеерер К. *Физика полупроводников*. Пожела ЮК, переводчик. Москва: Мир; 1977. 616 с.
17. Smit J. Magnetoresistance of ferromagnetic metals and alloys at low temperatures. *Physica*. 1951;17(6):612–627. DOI: 10.1016/0031-8914(51)90117-6.

References

1. Wolf SA, Awschalom DD, Buhrman RA, Daughton JM, von Molnár S, Roukes ML, et al. Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. *Science*. 2001;294(5546):1488–1495. DOI: 10.1126/science.1065389.
2. Felser C, Fecher GH, editors. *Spintronics: from materials to devices*. Dordrecht: Springer; 2013. 379 p. DOI: 10.1007/978-90-481-3832-6.
3. McGuire TR, Potter RI. Anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic 3D alloys. *IEEE Transactions on Magnetism*. 1975; 11(4):1018–1038. DOI: 10.1109/TMAG.1975.1058782.
4. Baibich MN, Broto JM, Fert A, Nguyen Van Dau, Petroff F, Etienne P, et al. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Physical Review Letters*. 1988;61:2472–2475. DOI: 10.1103/PhysRevLett.61.2472.
5. Binasch G, Grünberg P, Saurenbach F, Zinn W. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical Review B*. 1989;39(7):4828–4830. DOI: 10.1103/physrevb.39.4828.
6. Julliere M. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics Letters A*. 1975;54(3):225–226. DOI: 10.1016/0375-9601(75)90174-7.
7. Corte-León H, Nabaei V, Manzin A, Fletcher J, Krzysteczko P, Schumacher HW, et al. Anisotropic magnetoresistance state space of permalloy nanowires with domain wall pinning geometry. *Scientific Reports*. 2014;4:6045. DOI: 10.1038/srep06045.
8. Xu YB, Vaz CAF, Hirohata A, Leung HT, Yao CC, Bland JAC, et al. Magnetoresistance of a domain wall at a submicron junction. *Physical Review B*. 2000;61(22):14901–14904. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.R14901.
9. Ravelosona D, Cebollada A, Briones F, Diaz-Paniagua C, Hidalgo MA, Batallan F. Domain-wall scattering in epitaxial FePd ordered alloy films with perpendicular magnetic anisotropy. *Physical Review B*. 1999;59(6):4322–4326. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.4322.
10. Rusanov AYU, Golikova TE, Egorov SV. Change in the sign of the magnetoresistance effect in bilayer superconductor/ferromagnet structures under change in the type of the domain structure in the ferromagnet. *Pis'ma v Zhurnal èksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki*. 2008;87(3):204–209. Russian.
11. Halauchuk VI, Lukashevich MG. Magnetic microstructure and magnetoresistive effect in Corbino's disk with magnetic ordering. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2018;2:46–53. Russian.
12. Hurd CM. *The Hall effect in metals and alloys*. New York: Plenum Press; 1972. 416 p.
13. Lippman HJ, Kurt F. Der Geometrieinflus auf den transversalen magnetischen Widerstandseffekt bei rechteckformigen Halbleiterplatten. *Zeitschrift für Naturforschung*. 1958;13a(6):462–474.
14. Kireev PS. *Fizika poluprovodnikov* [Physics of semiconductors]. Moscow: Vysshaya shkola; 1975. 584 p. Russian.
15. Campbel IA, Fert A. Chapter 9. Transport properties of ferromagnets. In: Wohlfarth EP, editor. *Handbook of Ferromagnetic Materials. Volume 3*. Amsterdam: North-Holland; 1982. p. 747–804. DOI: 10.1016/S1574-9304(05)80095-1.
16. Seeger K. *Semiconductor physics*. Wien: Springer; 1973. 514 p.
17. Smit J. Magnetoresistance of ferromagnetic metals and alloys at low temperatures. *Physica*. 1951;17(6):612–627. DOI: 10.1016/0031-8914(51)90117-6.

Received 03.11.2020 / revised 14.04.2021 / accepted 14.04.2021.



ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОЙ СРЕДЫ, ОБРАЗОВАННОЙ ЦЕПОЧКАМИ ТУННЕЛЬНО-СВЯЗАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

А. В. МЕЛЬНИКОВ¹⁾, М. В. ШУБА^{1), 2)}

¹⁾Институт ядерных проблем БГУ, ул. Бобруйская, 11, 220006, г. Минск, Беларусь

²⁾Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, 634050, г. Томск, Россия

При создании модели композитной среды на основе углеродных нанотрубок в гигагерцевом и субтерагерцевом диапазонах частот необходимо учитывать туннельную связь между наночастицами. Чтобы упростить рассмотрение, представлена модель композитной среды с включениями из одинаковых случайно ориентированных прямолинейных цепочек, состоящих из последовательно соединенных через туннельные контакты сонаправленных металлических однослойных углеродных нанотрубок. Задача рассеяния электромагнитного излучения на таких цепочках решалась путем применения метода интегральных уравнений классической электродинамики и формализма Ландауэра – Буттикера для квантового транспорта. Показано, что электронное туннелирование между нанотрубками ведет к электромагнитным размерным эффектам в цепочках конечной длины. При этом в гигагерцевом диапазоне частот имеет место режим, при котором сравнимые по величине действительная и мнимая части эффективной диэлектрической проницаемости композитной среды убывают с увеличением частоты, что нередко обнаруживается в экспериментах. Установлено, что размерные эффекты могут проявляться в пределах малых участков цепочки, ограниченных контактами низкой проводимости. Результаты работы дают понимание физических механизмов, ответственных за частотную дисперсию диэлектрической проницаемости композитных материалов на основе углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: углеродная нанотрубка; композитная среда; туннельная связь; диэлектрическая проницаемость; гигагерцевый диапазон частот.

Благодарность. Исследование выполнено при поддержке Программы повышения конкурентоспособности Томского государственного университета.

Образец цитирования:

Мельников АВ, Шуба МВ. Электромагнитные свойства композитной среды, образованной цепочками туннельно-связанных углеродных нанотрубок. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2021;2:61–70.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-2-61-70>

For citation:

Melnikau AV, Shuba MV. Electromagnetic properties of a composite medium comprising chains of tunnel-coupled carbon nanotubes. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2021;2:61–70. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-2-61-70>

Авторы:

Александр Владимирович Мельников – научный сотрудник лаборатории наноэлектромагнетизма.
Михаил Владимирович Шуба – доктор физико-математических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории наноэлектромагнетизма¹⁾, старший научный сотрудник лаборатории терагерцевых исследований²⁾.

Authors:

Aliaksandr V. Melnikau, researcher at the laboratory of nano-electromagnetics.
alexander.melnikov.v@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-8202-0157>
Mikhail V. Shuba, doctor of science (physics and mathematics); leading researcher at the laboratory of nanoelectromagnetics^a and senior researcher at the laboratory of terahertz research^b.
mikhail.shuba@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-4828-7242>





ELECTROMAGNETIC PROPERTIES OF A COMPOSITE MEDIUM COMPRISING CHAINS OF TUNNEL-COUPLED CARBON NANOTUBES

A. V. MELNIKAU^a, M. V. SHUBA^{a, b}

^a*Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University,
11 Babrujskaja Street, Minsk 220006, Belarus*

^b*Tomsk State University, 36 Lenina Avenue, Tomsk 634050, Russia*

Corresponding author: A. V. Melnikau (alexander.melnikov.v@gmail.com)

When creating a model of a composite medium based on carbon nanotubes in the gigahertz and subterahertz ranges, it is necessary to take into account the tunnel coupling between nanoparticles. To simplify the consideration, we present a model of a composite medium consisting of the same randomly oriented linear chains of parallel single walled metallic carbon nanotubes connected by tunnel contacts. The problem of scattering of electromagnetic radiation by the chains was solved through the application of the integral equation technique of classical electrodynamics and the Landauer – Buttiker formalism for quantum transport. It is shown that electron tunnelling between the nanotubes leads to the electromagnetic size effects in chains of finite length. In this case, in the gigahertz frequency range, there is a regime in which the comparable in magnitude real and imaginary parts of the effective permittivity of the composite medium decrease with increasing frequency that is often observed in experiments. It has been found that size effects can manifest themselves within small sections of the chain limited by contacts of low conductivity. The obtained results provide an understanding of the physical mechanisms responsible for the frequency dispersion of the permittivity of composite materials based on carbon nanotubes.

Keywords: carbon nanotube; composite medium; tunnel coupling; permittivity; gigahertz frequency range.

Acknowledgements. This research has been supported by Tomsk State University Competitiveness Improvement Program.

Введение

Такие свойства углеродных нанотрубок (УНТ), как большое aspectное отношение и высокая электрическая проводимость, обуславливают их использование в качестве высокоэффективного наполнителя композитных материалов для экранирования электромагнитных полей в гигагерцевом диапазоне частот [1; 2]. При низкой концентрации УНТ (единицы массовых процентов) композитные среды демонстрируют значительную эффективность экранирования электромагнитных помех (около 30 дБ для композитной пластинки толщиной 2 мм на частоте 12,4 ГГц) [3].

Распределяясь в композитной среде, УНТ формируют проводящую сеть [4–7]. Электронный транспорт вдоль проводящих путей реализуется последовательно по самим нанотрубкам и через туннельные контакты между ними. Контактная проводимость между соприкасающимися УНТ невысока (менее $0,13G_0$, где $G_0 = \frac{e^2}{\pi\hbar} = 7,75 \cdot 10^{-5}$ См [8]) и сравнима с проводимостью нанотрубки длиной около 1 мкм [9]. В связи с этим контактная проводимость оказывает существенное влияние на эффективную проводимость композитной среды на низких частотах.

Ранее для расчета электромагнитного отклика композитных сред на основе УНТ использовался подход Ватермана – Труэлла [10], в котором диэлектрическая проницаемость среды определялась через сумму поляризуемостей индивидуальных нанотрубок в единице объема. В таком приближении полагалось, что трубки не взаимодействуют друг с другом и туннельная связь между ними отсутствует. Эта модель позволила доказать, что наблюдаемый пик в терагерцевой области спектра проводимости композитного материала из однослойных УНТ обусловлен локализованным плазмонным резонансом в нанотрубках [10; 11]. Однако частотную дисперсию проводимости и значения тангенса угла диэлектрических потерь, наблюдаемые в области ниже этого пика, модель не взаимодействующих между собой частиц описывает неверно [12].

В настоящей работе рассмотрена композитная среда, состоящая из одинаковых цепочек УНТ, в которых нанотрубки имеют туннельную связь друг с другом. На примере такой модельной среды показано, как туннельная связь нанотрубок влияет на электромагнитные параметры композитной среды в гигагерцевом и субтерагерцевом спектральных диапазонах.



Модель композитного материала с включениями из цепочек УНТ

Рассмотрим композитный материал с включениями из одинаковых случайно ориентированных прямолинейных цепочек, состоящих из последовательно соединенных через туннельные контакты сонаправленных металлических однослойных УНТ (цепочек УНТ (рис. 1, а)). Внутри композитной среды цепочки не соприкасаются друг с другом.

Цепочки УНТ характеризуются количеством N нанотрубок с равными радиусами R и длинами L_{cn} , а также набором контактных проводимостей между трубками G_i , $i \in [1, N-1]$. Расстояние между соседними трубками цепочки равно d . Общая длина цепочки УНТ $L = NL_{cn} + (N-1)d$.

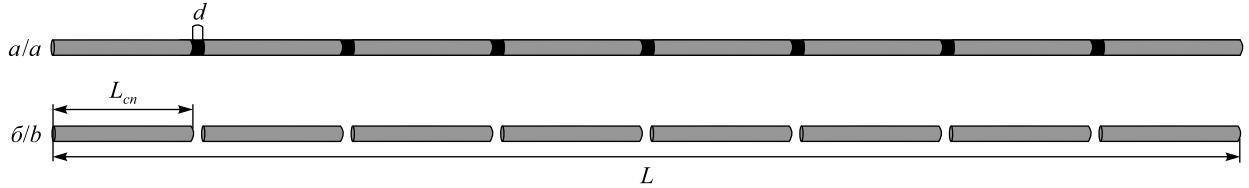


Рис. 1. Схематическое изображение цепочки УНТ с ненулевой (а) и нулевой (б) проводимостью туннельных контактов между трубками
Fig. 1. Schematic illustration of carbon nanotube chain with non-zero (a) and zero (b) conductance of intertube junctions

Для расчета эффективной диэлектрической проницаемости ϵ_{eff} модельного композитного материала в приближении не взаимодействующих друг с другом цепочек будем использовать формулу Ватермана – Трюэлла [10]:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_h + \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_j \int \int \alpha_j(L_{cn}, R) n_j(L_{cn}, R) dL_{cn} dR,$$

где ϵ_h – относительная диэлектрическая проницаемость композитной матрицы; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м. Множитель $\frac{1}{3}$ возникает благодаря случайной ориентации цепочек УНТ в композитном материале. Функция распределения $n_j(L_{cn}, R)$ описывает концентрацию цепочек с нанотрубками длиной L_{cn} типа j , а функция $\alpha_j(L_{cn}, R)$ – поляризуемость цепочки. Индекс j перечисляет цепочки УНТ с разным количеством N нанотрубок и различным распределением проводимости туннельных контактов между трубками G_i , $i \in [1, N-1]$.

Следуя работе [13], поляризуемость прямолинейной цепочки УНТ будем вычислять, используя метод интегральных уравнений классической электродинамики, объединенный с формализмом Ландауэра – Буттикера для квантового транспорта. Пусть цепочка УНТ расположена во внешнем поле плоской волны с круговой частотой ω таким образом, что проекция внешнего поля на оси нанотрубок $E_z(z, t) = E_z^0(z) \exp(-i\omega t)$. Цепочка находится в среде с относительной диэлектрической проницаемостью ϵ_h . Выберем цилиндрическую систему координат (ρ, φ, z) с осью z , параллельной оси цепочки, так что последняя находится в интервале $z \in [0, L]$. На основе работы [13] поверхностная плотность аксиального тока в цепочке УНТ может быть найдена из решения интегрального уравнения Халлена:

$$\int_0^L \left[\frac{1}{\sigma(z')} e^{ik|z-z'|} + \frac{Rk}{2\pi\epsilon_0\epsilon_h\omega} \int_0^{2\pi} G(R, \varphi, z-z') d\varphi \right] j(z') dz' = \Phi(z), \quad (1)$$

где $\Phi(z) = \int_0^L E_z^0(z') e^{ik|z-z'|} dz' + Ae^{ikz} + Be^{-ikz}$, A и B – неизвестные константы, определяемые из граничных условий равенства нулю тока на концах цепочки.

$$G(R, \varphi, z-z') = \frac{\exp \left[ik \sqrt{(z-z')^2 + \left(2R \sin \frac{\varphi}{2} \right)^2} \right]}{\sqrt{(z-z')^2 + \left(2R \sin \frac{\varphi}{2} \right)^2}},$$



где $k = \frac{\omega}{c}$, c – скорость света в вакууме. Аксиальная поверхностная проводимость цепочки $\sigma(z)$ меняется скачками. Поверхностная проводимость УНТ описывается формулой Друде [14]:

$$\sigma_{\text{УНТ}}(\omega) = \frac{2ie^2 v_F}{\pi^2 \hbar R (\omega + i\nu)},$$

где $v_F \approx 10^6$ м/с – скорость электронов на уровне Ферми для УНТ; $\nu = \tau^{-1}$, τ – время электронной релаксации. Поверхностная проводимость в области контактов задается выражением

$$\sigma_i = \frac{G_i d}{2\pi R}, i \in [1, N-1].$$

Контактная проводимость G_i участка длиной $d = \Delta + 2\lambda_s$ согласно формализму Ландауэра – Буттикера может быть вычислена через коэффициенты T прохождения электронов через потенциальный барьер между УНТ [13; 15; 16]. Здесь Δ – ширина барьера для электронов в месте контакта УНТ; λ_s – длина экранирования Томаса – Ферми, которая лежит в интервале нескольких радиусов УНТ [17]. Для однослойных металлических нанотрубок малого радиуса ($R \approx 1$ нм) величина d находится в диапазоне нескольких нанометров [13]. Так как коэффициенты прохождения и скорости электронов одинаковы для обоих проводящих каналов металлической УНТ, то в приближении нулевой частоты и температуры контактная проводимость, определяемая четырехточечным методом, записывается в виде [16]

$$G_{4d} = 2G_0 \frac{T}{1-T}.$$

Следуя работе [13], в рассматриваемом частотном диапазоне (от 10 МГц до 10 ТГц) будем считать, что проводимость контактов между УНТ является чисто действительной и не зависит от частоты $G_i(\omega) = G_i(0)$. В общем случае динамическая проводимость туннельного контакта между трубками $G_i(\omega)$ должна быть комплексной. При этом в частотном диапазоне ниже некоторой частоты проводимость $G_i(\omega)$ может быть представлена как многочлен первой степени относительно частоты [18]: $G_d(\omega) = G_d(0) + iB_d\omega$, где B_d – константа. Частотный диапазон, для которого выполняется приведенное выше разложение, определяется условием $\frac{v_F}{\omega} \gg d$ [15; 18]. Для значения $d = 5$ нм частота должна быть ниже 27 ТГц. В противном случае на участке длиной d , включающем туннельный барьер, возникнут пространственные колебания плотности тока, что может повлиять как на действительную, так и на мнимую часть проводимости $G_i(\omega)$ [15]. В настоящей работе рассматривается случай, когда коэффициент прохождения электронов через контакт между трубками мал ($T \ll 1$). Это соответствует выражению $B_d = -C < 0$ [15; 19], где C – емкость участка длиной d , связанная со скоплением зарядов с двух сторон от туннельного барьера в пределах данного участка при отражении электронов от барьера. Для достаточно малых значений d величины этих зарядов будут значительно меньше величин зарядов, скапливающихся на трубках вблизи участка длиной d и учитываемых при решении уравнения (1), что позволяет положить $B_d = -C = 0$.

Уравнение (1) с помощью квадратурных формул преобразуется к матричному виду, а затем полученная система линейных уравнений решается численно относительно токов, текущих в цепочке УНТ. Отметим, что вычислительная сложность численного решения уравнения (1) значительно снижается, если принять, что в процессе дискретизации цепочки УНТ все ее элементы имеют одинаковую длину, включая контакты между трубками с длинами d . Зная распределение тока в цепочке УНТ, можно рассчитать ее поляризуемость [13]:

$$\alpha = \frac{2\pi i R}{\omega E_z^0} \int_0^L j(z) dz.$$

Численные результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены частотные зависимости действительных и мнимых частей эффективной диэлектрической проницаемости ϵ_{eff} композитного материала с включениями из цепочек УНТ, состоящих из 4 нанотрубок с индексами (12,0) длиной $L_{cn} = 1$ мкм и радиусом $R = 0,47$ нм, при одинаковых значениях проводимости контактов между трубками $G_i = G_d$, $i = 1, 2, 3$. Также полагаем, что электронное время релаксации $\tau = 100$ фс, $\epsilon_h = 1$ и объемная доля цепочек в среде составляет 0,01.

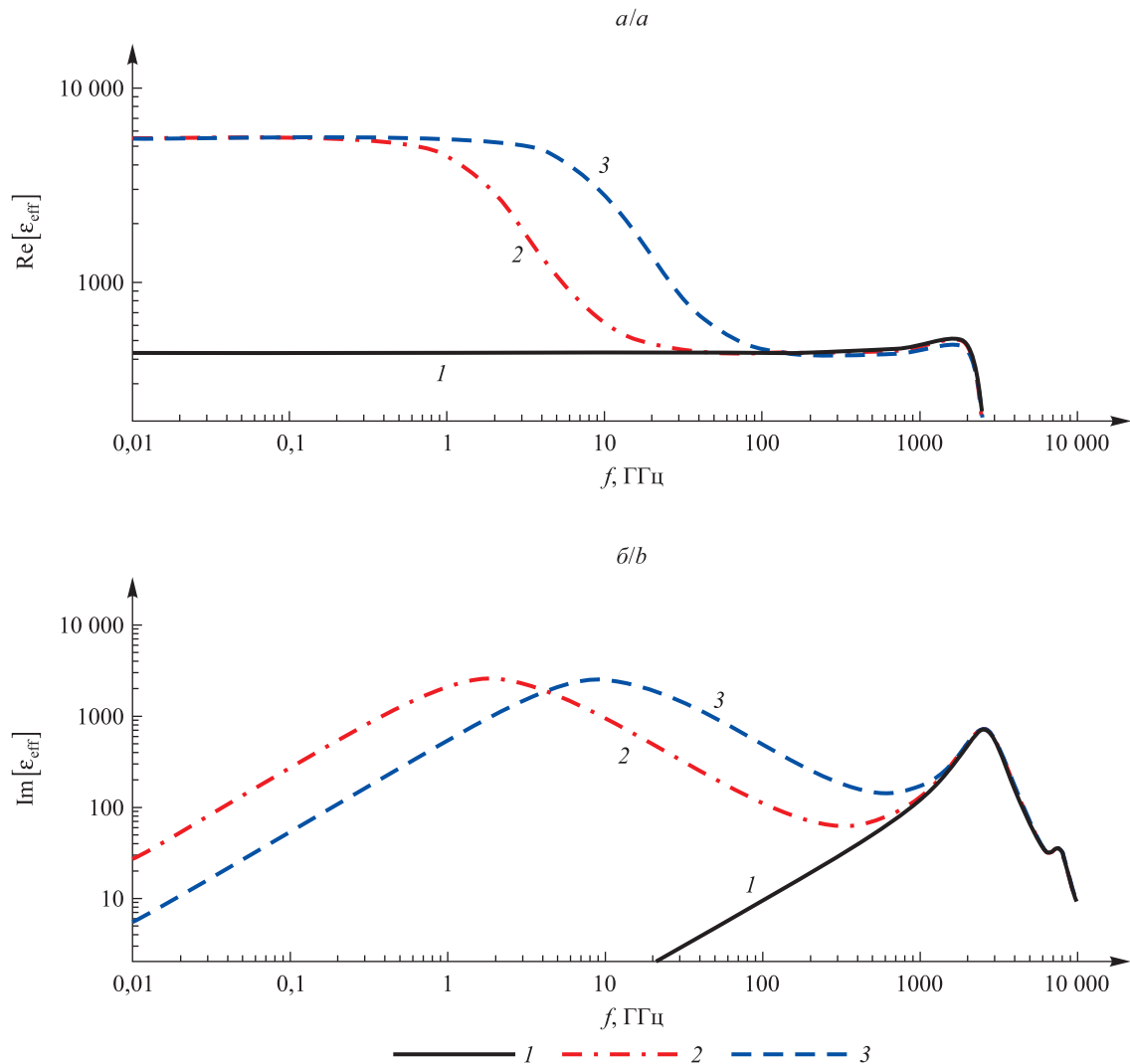


Рис. 2. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей эффективной диэлектрической проницаемости ϵ_{eff} композитной среды, содержащей одинаковые цепочки УНТ. Каждая цепочка включает 4 нанотрубки, туннельно-связанные через одинаковую контактную проводимость G_d . Расчеты представлены для случаев: 1 – $G_d = 0$; 2 – $G_d = 0,002G_0$; 3 – $G_d = 0,01G_0$

Fig. 2. Frequency dependencies of the real (a) and imaginary (b) parts of the effective permittivity ϵ_{eff} of composite medium comprising identical carbon nanotube chains. Each chain consist of 4 nanotubes which are coupled through identical conductance G_d . Results are presented for the cases: 1 – $G_d = 0$; 2 – $G_d = 0.002G_0$; 3 – $G_d = 0.01G_0$

Из рис. 2, б, видно, что при отсутствии электронного туннелирования между трубками ($G_d = 0$) в спектре величины $\text{Im}[\epsilon_{\text{eff}}]$ на частоте 2,45 ТГц наблюдается характерный пик, соответствующий локализованному плазмонному резонансу в каждой УНТ [20]. При наличии электронного туннелирования между трубками в спектре $\text{Im}[\epsilon_{\text{eff}}]$ возникает второй (низкочастотный) пик в гигагерцевом диапазоне частот, наличие которого ранее было показано для систем из 2 туннельно-связанных УНТ [13; 21]. Частота данного пика снижается с уменьшением G_d , тогда как его высота при этом практически не изменяется.

При значениях проводимости контактов $G_d = 0,01G_0$ и $G_d = 0,002G_0$ электронное туннелирование между УНТ практически не влияет на значение величины ϵ_{eff} в области спектра выше частоты 1 ТГц. В области ниже 1 ТГц влияние туннелирования становится заметным и обуславливает следующие особенности.

1. Диссипация энергии вблизи контактов, возникающая при протекании тока через контакты с высоким сопротивлением, значительно превосходит диссипацию энергии на однородных участках цепочек УНТ [13; 21] и обуславливает высокое значение мнимой части диэлектрической проницаемости.

2. В области ниже частоты низкочастотного пика внешнее поле колеблется достаточно медленно, заряд за период колебания внешнего поля успевает беспрепятственно перетекать внутри цепочки через



контакты между трубками с низкой проводимостью, поэтому действительная часть диэлектрической проницаемости композитного материала такая же, как и для случая идеально проводящих контактов, и размерные эффекты определяются длинами цепочек УНТ. С уменьшением частоты деполяризующее поле в нанотрубках и в области контактов увеличивается, что обуславливает снижение величины $\text{Im}[\epsilon_{\text{eff}}]$.

3. В области, лежащей на высокочастотной стороне низкочастотного пика, колебания падающего поля происходят достаточно быстро для того, чтобы заряд в полной мере успевал перемещаться через контакты цепочки УНТ. Ослабление переноса заряда в цепочке с ростом частоты приводит к уменьшению величины $\text{Re}[\epsilon_{\text{eff}}]$. Вместе с тем снижается деполяризующее поле на контактах, и электрический ток в цепочке УНТ может быть описан как ток, текущий через подключенное к источнику с напряжением $U = E_z^0 L$ последовательное соединение сопротивлений нанотрубок и контактных сопротивлений. При этом напряжение U перераспределяется между однородными участками цепочек и контактами пропорционально их сопротивлению.

Далее рассмотрим, как спектр диэлектрической проницаемости ϵ_{eff} зависит от количества N нанотрубок в цепочке. Положим $G_i = G_d = 0,01 G_0$, $L_{cn} = 1$ мкм, $R = 0,47$ нм, $\epsilon_h = 1$ и $\eta = 0,01$. На рис. 3 представлены спектры величин $\text{Re}[\epsilon_{\text{eff}}]$ и $\text{Im}[\epsilon_{\text{eff}}]$ для композитной среды из цепочек УНТ при различных N , а также для композитной среды из гипотетических нанотрубок той же длины L и поверхностной проводимости $\sigma_0 = \frac{\sigma_{\text{УНТ}}}{36}$. При этом сопротивление между концами гипотетической нанотрубки равно сопротивлению между концами цепочки УНТ. На рис. 3 показано, что на низких частотах диэлектрические проницаемости композита из цепочек УНТ и композита из гипотетических однородных нанотрубок совпадают (ср. штриховую линию и линию из точек). Это означает, что на малых частотах диэлектрическая проницаемость среды определяется длиной цепочек и их эффективной проводимостью.

Из рис. 3, б, видно, что с увеличением количества УНТ в цепочке частота низкочастотного пика в спектре $\text{Im}[\epsilon_{\text{eff}}]$ убывает, а его амплитуда возрастает. При этом также наблюдается рост значения величины $\text{Re}[\epsilon_{\text{eff}}(0)]$. Подобное поведение диэлектрической проницаемости ϵ_{eff} характерно для композитной среды, образованной многослойными УНТ, при увеличении длины нанотрубок [22]. Как следует из рис. 3, при возрастании количества УНТ в цепочке с 4 до 16 увеличивается ширина диапазона частот, в котором мнимая и действительная части ϵ_{eff} спадают с ростом частоты. Подобная частотная дисперсия диэлектрической проницаемости наблюдается в композитных материалах [12; 23–25]. Отметим, что такая частотная дисперсия обусловлена размерными эффектами. Она не будет наблюдаться у композитной среды, состоящей из бесконечно длинных цепочек, где трубки связаны друг с другом одинаковым контактным сопротивлением.

Если в цепочке контакты между трубками имеют разное сопротивление, то размерные эффекты могут проявляться для участков цепочки, ограниченных контактами высокого сопротивления. Чтобы это продемонстрировать, на рис. 4 приведем диэлектрическую проницаемость композитной среды на основе цепочек УНТ, в которых проводимость каждого четвертого в цепочке контакта G_{d2} много меньше проводимости остальных контактов между трубками G_{d1} , т. е. $G_{d2} \ll G_{d1}$. Положим $G_{d1} = 0,01 G_0$ и $G_{d2} = 0,00059 G_0$. Также на рис. 4 приведены параметры среды в случае, когда все трубки цепочки изолированы друг от друга ($G_{d1} = G_{d2} = 0$); каждый четвертый контакт является непроводящим ($G_{d2} = 0$); все контакты в цепочке имеют одинаковую проводимость ($G_{d1} = G_{d2} = 0,002 G_0$).

Из рис. 4 видно, что в частотном диапазоне выше 10 ГГц величина ϵ_{eff} для случая, когда проводимости контактов в неоднородной цепочке УНТ составляют $G_{d1} = 0,01 G_0$ и $G_{d2} = 0,00059 G_0$, практически совпадает с величиной ϵ_{eff} для случая, когда короткие цепочки УНТ из 4 нанотрубок изолированы друг от друга, т. е. $G_{d1} = 0,01 G_0$ и $G_{d2} = 0$. Это означает, что в данном частотном диапазоне туннелирование через контакты с низкой проводимостью $G_{d2} = 0,00059 G_0$ слабо влияет на электромагнитный отклик композитной среды, так что последнюю можно рассматривать как среду, состоящую из цепочек с 4 УНТ и проводимостью контактов между трубками $G_{d1} = 0,01 G_0$.

На частотах ниже 3 ГГц заряд успевает частично перетекать через контакты с низкой проводимостью $G_{d2} = 0,00059 G_0$. В данном случае эффект конечной длины определяется длиной всей цепочки. При этом соотношение между проводимостями контактов становится несущественным, поскольку отклик цепочки на низких частотах определяется ее длиной и полным сопротивлением. Для сравнения был рассмотрен композитный материал, содержащий цепочки той же длины и того же полного сопротивления, но контактная проводимость между трубками выбиралась одинаковой ($G_{d1} = G_{d2} = 0,002 G_0$). Из рис. 4 видно, что на частотах ниже 100 МГц сравниваемые композитные среды демонстрируют одинаковую диэлектрическую проницаемость.

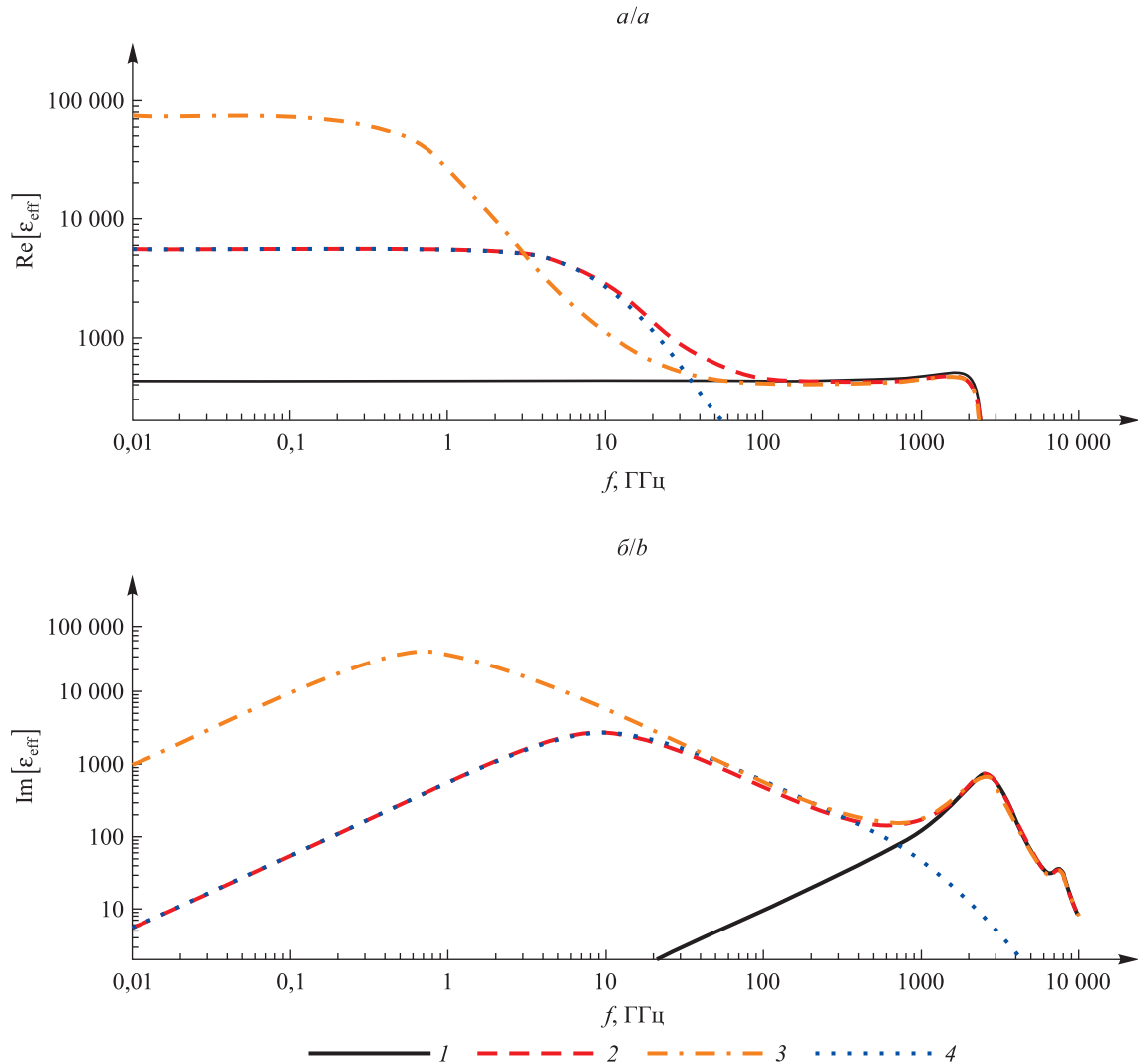


Рис. 3. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей эффективной диэлектрической проницаемости ϵ_{eff} : 1–3 – композитной среды, содержащей цепочки УНТ с различными параметрами (1 – $N=4$, $G_i=0$; 2 – $N=4$, $G_i=G_d=0,01G_0$; 3 – $N=16$, $G_i=G_d=0,01G_0$); 4 – композитной среды, содержащей однородные гипотетические нанотрубки длиной $L=4$ мкм и проводимостью $\sigma_0 = \frac{\sigma_{\text{УНТ}}}{36}$

Fig. 3. Frequency dependencies of the real (a) and imaginary (b) parts of the effective permittivity ϵ_{eff} : 1–3 – composite medium comprising carbon nanotube chains with different parameters (1 – $N=4$, $G_i=0$; 2 – $N=4$, $G_i=G_d=0.01G_0$; 3 – $N=16$, $G_i=G_d=0.01G_0$); 4 – composite medium comprising uniform hypothetical nanotubes of length $L=4$ μm and conductivity $\sigma_0 = \frac{\sigma_{\text{УНТ}}}{36}$

Таким образом, результаты, полученные для композитных сред из цепочек УНТ, указывают на следующие механизмы взаимодействия электромагнитного поля и композитной среды. На низких частотах туннельная связь обуславливает протекание тока по проводящим путям, сформированным множеством относительно коротких нанотрубок и контактов между ними. Нанотрубки в каждом проводящем пути взаимосвязанно формируют электромагнитный отклик, который схож с откликом длинной гипотетической нанотрубки с сопротивлением, примерно равным сумме сопротивлений всех элементов, входящих в этот проводящий путь (ср. кривые 2 и 4 на рис. 3 на частотах ниже 10 ГГц). При этом для случая $G_{d1}=0,01G_0$ и $G_{d2}=0,00059G_0$ на рис. 4 в двух частотных интервалах – от 20 до 200 МГц и от 10 до 100 ГГц – имеет место режим, при котором сравнимые по величине действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости композитной среды уменьшаются с ростом частоты. Для интервала частот 20–200 МГц такой режим обусловлен размерными эффектами в рамках всей цепочки УНТ и не может быть реализован с использованием цепочек бесконечной длины при одинаковом контактном сопротивлении между УНТ. Однако такой режим реализуется в интервале частот 10–100 ГГц для достаточно длинной цепочки УНТ (потенциально бесконечно длинной), в которой контакты между нанотрубками имеют различное сопротивление.

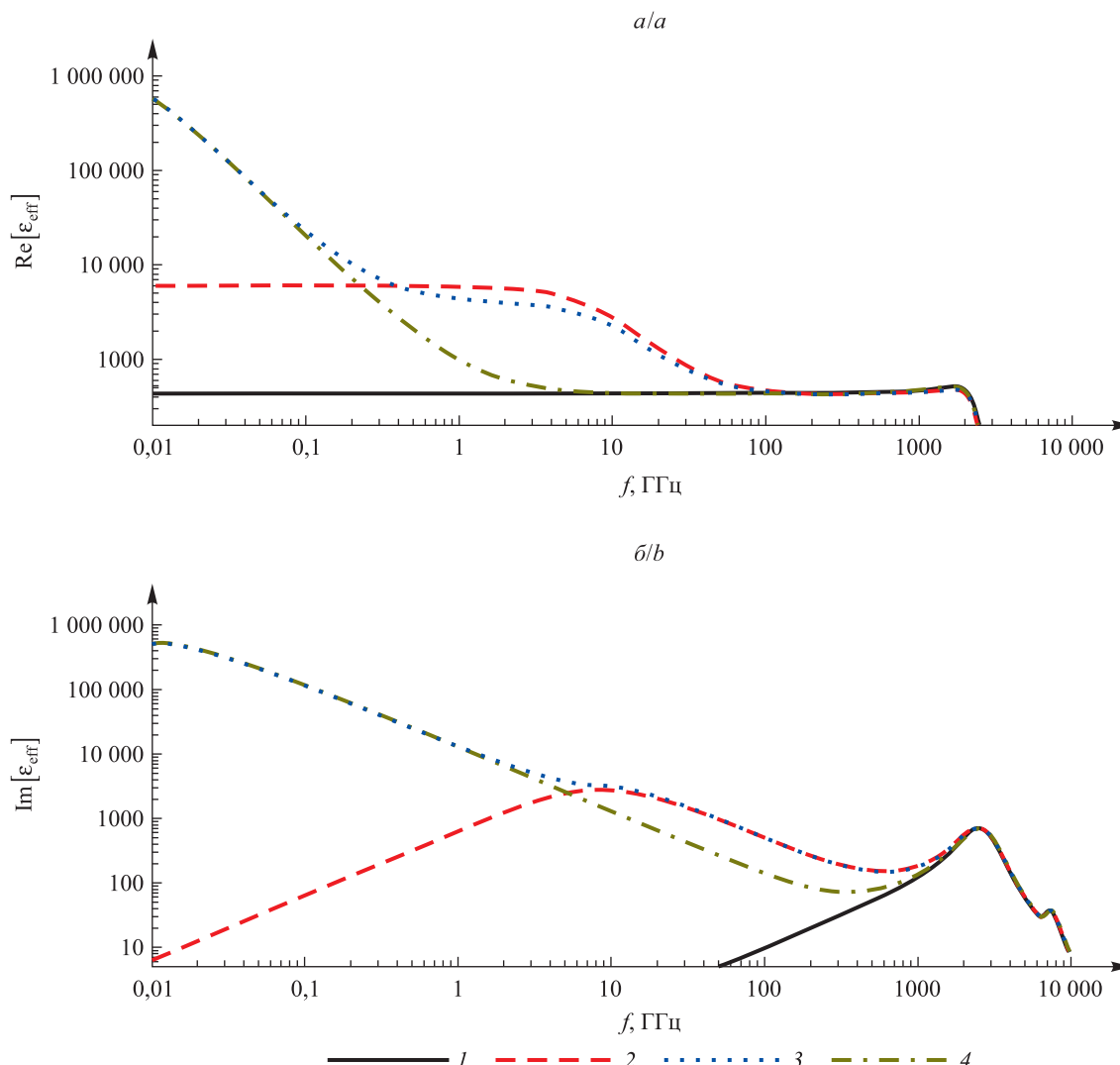


Рис. 4. Частотные зависимости эффективной диэлектрической проницаемости ϵ_{eff} композитного материала, содержащего одинаковые цепочки из 64 УНТ.

Рассмотрены следующие случаи:

1 – $G_{d1} = G_{d2} = 0$; 2 – $G_{d1} = 0,01G_0$, $G_{d2} = 0$;
3 – $G_{d1} = 0,01G_0$, $G_{d2} = 0,00059G_0$; 4 – $G_{d1} = G_{d2} = 0,002G_0$

Fig. 4. Frequency dependencies of the effective permittivity ϵ_{eff} of composite material comprising identical chains of 64 carbon nanotubes. The following cases were considered:

1 – $G_{d1} = G_{d2} = 0$; 2 – $G_{d1} = 0.01G_0$, $G_{d2} = 0$;
3 – $G_{d1} = 0.01G_0$, $G_{d2} = 0.00059G_0$; 4 – $G_{d1} = G_{d2} = 0.002G_0$

В композитной среде контактное сопротивление между трубками может изменяться при переходе вдоль проводящих путей. На высоких частотах туннелирование через контакты с высоким сопротивлением ослабевает, и падающее поле взаимодействует с «более короткими» проводящими путями, ограниченными контактами высокого сопротивления. Поскольку с увеличением частоты ток прекращает течь через контакты с высоким сопротивлением, то последние перестают вносить вклад в эффективную проводимость композитной среды. Это обуславливает рост эффективной проводимости среды с частотой.

Заключение

В микроволновом и терагерцевом диапазонах проведен анализ частотной зависимости эффективной диэлектрической проницаемости композитной среды, состоящей из одинаковых цепочек туннельно-связанных последовательно расположенных УНТ равной длины. Показано, что в спектре мнимой части диэлектрической проницаемости композитной среды наблюдаются два пика. Пик на высоких частотах (выше 1 ТГц), где туннелированием между нанотрубками можно пренебречь,



обусловлен локализованным плазмонным резонансом в отдельных УНТ. Широкий пик на низких частотах, где туннелирование между нанотрубками существенно, связан с размерным эффектом в цепочках УНТ.

В диапазоне частот между пиками имеет место режим, при котором сравнимые по величине мнимая и действительная части диэлектрической проницаемости увеличиваются с уменьшением частоты. Такое поведение экспериментально наблюдается в реальных композитных материалах и является результатом туннельной связи нанотрубок в среде.

На примере композитной среды, в которой контакты между трубками цепочек имеют различную проводимость, показано, что на низких частотах реализуются размерные эффекты, связанные с длиной всей цепочки, а на более высоких частотах имеют место размерные эффекты в отдельных частях цепочки, расположенных между туннельными контактами с низкой проводимостью.

Библиографические ссылки / References

1. Yonglai Yang, Gupta MC, Dudley KL. Towards cost-efficient EMI shielding materials using carbon nanostructure-based nanocomposites. *Nanotechnology*. 2007;18(34):345701. DOI: 10.1088/0957-4484/18/34/345701.
2. Ning Li, Yi Huang, Feng Du, Xiaobo He, Xiao Lin, Hongjun Gao, et al. Electromagnetic interference (EMI) shielding of single-walled carbon nanotube epoxy composites. *Nano Letters*. 2006;6(6):1141–1145. DOI: 10.1021/nl0602589.
3. Park SH, Thielemann P, Asbeck P, Bandaru PR. Enhanced dielectric constants and shielding effectiveness of, uniformly dispersed, functionalized carbon nanotube composites. *Applied Physics Letters*. 2009;94(24):243111. DOI: 10.1063/1.3156032.
4. Bao WS, Meguid SA, Zhu ZH, Pan Y, Weng GJ. Effect of carbon nanotube geometry upon tunneling assisted electrical network in nanocomposites. *Journal of Applied Physics*. 2013;113(23):234313. DOI: 10.1063/1.4809767.
5. Weibang Lu, Tsu-Wei Chou, Thostenson ET. A three-dimensional model of electrical percolation thresholds in carbon nanotube-based composites. *Applied Physics Letters*. 2010;96(22):223106. DOI: 10.1063/1.3443731.
6. Isichenko MB. Percolation, statistical topography, and transport in random media. *Reviews of Modern Physics*. 1992;64(4):961–1043. DOI: 10.1103/RevModPhys.64.961.
7. Sandler JKW, Kirk JE, Kinloch IA, Shaffer MSP, Windle AH. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. *Polymer*. 2003;44(19):5893–5899. DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00539-1.
8. Fuhrer MS, Nygård J, Shih L, Forero M, Young-Gui Yoon, Mazzoni MSC, et al. Crossed nanotube junctions. *Science*. 2000;288(5465):494–497. DOI: 10.1126/science.288.5465.494.
9. Zhen Yao, Postma HWC, Balents L, Dekker C. Carbon nanotube intramolecular junctions. *Nature*. 1999;402(6759):273–276. DOI: 10.1038/46241.
10. Slepyan GYa, Shuba MV, Maksimenko SA, Thomsen C, Lakhtakia A. Terahertz conductivity peak in composite materials containing carbon nanotubes: theory and interpretation of experiment. *Physical Review B*. 2010;81(20):205423. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.205423.
11. Shuba MV, Paddubskaya AG, Plyushch AO, Kuzhir PP, Slepyan GYa, Maksimenko SA, et al. Experimental evidence of localized plasmon resonance in composite materials containing single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*. 2012;85(16):165435. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.165435.
12. Shuba MV, Paddubskaya AG, Kuzhir PP, Maksimenko SA, Flahaut E, Fierro V, et al. Short-length carbon nanotubes as building blocks for high dielectric constant materials in the terahertz range. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2017;50(8):08LT01. DOI: 10.1088/1361-6463/aa5628.
13. Shuba MV, Melnikov AV, Kuzhir PP, Maksimenko SA, Slepyan GY, Boag A, et al. Integral equation technique for scatterers with mesoscopic insertions: application to a carbon nanotube. *Physical Review B*. 2017;96(20):205414. DOI: 10.1103/PhysRevB.96.205414.
14. Slepyan GYa, Maksimenko SA, Lakhtakia A, Yevtushenko O, Gusakov AV. Electrodynamics of carbon nanotubes: dynamic conductivity, impedance boundary conditions, and surface wave propagation. *Physical Review B*. 1999;60(24):17136–17149. DOI: 10.1103/PhysRevB.60.17136.
15. Kamenev A, Kohn W. Landauer conductance without two chemical potentials. *Physical Review B*. 2001;63(15):155304. DOI: 10.1103/PhysRevB.63.155304.
16. Büttiker M, Imry Y, Landauer R, Pinhas S. Generalized many-channel conductance formula with application to small rings. *Physical Review B*. 1985;31(10):6207–6215. DOI: 10.1103/PhysRevB.31.6207.
17. Odintsov AA, Tokura Y. Contact phenomena in carbon nanotubes. *Physica B: Condensed Matter*. 2000;284–288(part 2):1752–1753. DOI: 10.1016/S0921-4526(99)02920-8.
18. Büttiker M, Prêtre A, Thomas H. Dynamic conductance and the scattering matrix of small conductors. *Physical Review Letters*. 1993;70(26):4114–4117. DOI: 10.1103/PhysRevLett.70.4114.
19. Christen T, Büttiker M. Low frequency admittance of a quantum point contact. *Physical Review Letters*. 1996;77(1):143–146. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.143.
20. Slepyan GYa, Shuba MV, Maksimenko SA, Lakhtakia A. Theory of optical scattering by achiral carbon nanotubes and their potential as optical nanoantennas. *Physical Review B*. 2006;73(19):195416. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.195416.
21. Melnikov AV, Kuzhir PP, Maksimenko SA, Slepyan GY, Boag A, Pulci O, et al. Scattering of electromagnetic waves by two crossing metallic single-walled carbon nanotubes of finite length. *Physical Review B*. 2021;103(7):075438. DOI: 10.1103/PhysRevB.103.075438.



22. Shuba MV, Melnikov AV, Paddubskaya AG, Kuzhir PP, Maksimenko SA, Thomsen C. Role of finite-size effects in the microwave and subterahertz electromagnetic response of a multiwall carbon-nanotube-based composite: theory and interpretation of experiments. *Physical Review B*. 2013;88(4):045436. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.045436.

23. Shuba M, Yuko D, Bychanok D, Liubimau A, Meisak D, Bochkov I, et al. Comparison of the electrical conductivity of polymer composites in the microwave and terahertz frequency ranges. In: *2017 IEEE International conference on microwaves, antennas, communications and electronic systems (COMCAS); 2017 November 13–15; Tel Aviv, Israel*. [S. l.]: IEEE; 2017. p. 616–618. DOI: 10.1109/COMCAS.2017.8244754.

24. Changshu Xiang, Yubai Pan, Jingkun Guo. Electromagnetic interference shielding effectiveness of multiwalled carbon nanotube reinforced fused silica composites. *Ceramics International*. 2007;33(7):1293–1297. DOI: 10.1016/j.ceramint.2006.05.001.

25. Grimes CA, Mungle C, Kouzoudis D, Fang S, Eklund PC. The 500 MHz to 5.50 GHz complex permittivity spectra of single-wall carbon nanotube-loaded polymer composites. *Chemical Physics Letters*. 2000;319(5–6):460–464. DOI: 10.1016/S0009-2614(00)00196-2.

Получена 01.04.2021 / исправлена 18.05.2021 / принята 18.05.2021.
Received 01.04.2021 / revised 18.05.2021 / accepted 18.05.2021.

УДК 533.723:577.352.4(086.48)

АДИАБАТИЧЕСКИЙ БРОУНОВСКИЙ МОТОР СО СТУПЕНЧАТЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ, ВОЗМУЩАЕМЫМ ДИХОТОМНЫМ ГАРМОНИЧЕСКИМ СИГНАЛОМ

И. В. ШАПОЧКИНА¹⁾, А. Д. САВИНА¹⁾, Е. М. ЗАЙЦЕВА²⁾,
В. М. РОЗЕНБАУМ³⁾, М. И. ИКИМ⁴⁾, А. С. БУГАЕВ⁴⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Республиканский институт высшей школы, ул. Московская, 15, 220007, г. Минск, Беларусь

³⁾Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, 03164, г. Киев, Украина

⁴⁾Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, 119991, г. Москва, Россия

Получено аналитическое выражение для средней скорости движения адиабатического броуновского мотора (рэтчета), функционирующего за счет малых дихотомных пространственно-гармонических флуктуаций ступенчатого потенциала. Выявлены свойства симметрии средней скорости как функционала стационарной и флуктуирующей компонент потенциальной энергии наночастицы и определены области значений параметров системы, обеспечивающих движение мотора направо и налево. Показано, что средняя скорость движения мотора является немонотонной функцией высоты ступенчатого потенциала. Для сингулярного (бесконечно высокого и бесконечно узкого) потенциального барьера средняя скорость немонотонно зависит от «мощности» этого барьера (произведения ширины барьера на экспоненту отношения его высоты к тепловой энергии). Статья продолжает развитие теоретических методов симметричного анализа применением предложенных авторами общих подходов к конкретным моторным системам.

Ключевые слова: диффузионный транспорт; диффузионная динамика; рэтчет-системы; адиабатические броуновские моторы; симметрия; ступенчатый потенциал; гармонические флуктуации.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф20Р-032) и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 18-29-02012_мк, 20-57-00007_Бел_а, 21-57-52006_МНТ_а).

Образец цитирования:

Шапочкина ИВ, Савина АД, Зайцева ЕМ, Розенбаум ВМ, Иким МИ, Бугаев АС. Адиабатический броуновский мотор со ступенчатым потенциалом, возмущаемым дихотомным гармоническим сигналом. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2021;2:71–80.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-2-71-80>

For citation:

Shapochkina IV, Savina ND, Zaytseva EM, Rozenbaum VM, Ikim MI, Bugaev AS. Adiabatic Brownian motor with a stepwise potential perturbed by a dichotomous harmonic signal. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2021;2:71–80. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-2-71-80>

Сведения об авторах см. на с. 80.

Information about the authors see p. 80.





ADIABATIC BROWNIAN MOTOR WITH A STEPWISE POTENTIAL PERTURBED BY A DICHOTOMOUS HARMONIC SIGNAL

I. V. SHAPOCHKINA^a, N. D. SAVINA^a, E. M. ZAYTSEVA^b,
V. M. ROZENBAUM^c, M. I. IKIM^d, A. S. BUGAEV^d

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bNational Institute for Higher Education, 15 Maskoŭskaja Street, Minsk 220007, Belarus

^cChuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
17 Generala Naumova Street, Kiev 03164, Ukraine

^dN. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics,
Russian Academy of Sciences, 4 Kosygina Street, Moscow 119991, Russia

Corresponding author: I. V. Shapochkina (shapoch@mail.ru)

We obtained an analytical expression for the average motion velocity of an adiabatic Brownian motor (ratchet), which operates due to small dichotomous spatially harmonic fluctuations of a stepwise potential. The symmetry properties of the average velocity as a functional of the stationary and fluctuating components of the nanoparticle potential energy are revealed, and the ranges of values of the system parameters that ensure the rightward and leftward motion of the motor are determined. We showed that the average motor velocity is a non-monotonic function of the stepwise potential height. For a singular (infinitely high and narrow) potential barrier, the average velocity depends non-monotonically on the «power» of this barrier (the barrier width multiplied by the exponent of the ratio of the barrier height to the thermal energy). The article continues the further development of theoretical methods of symmetry analysis by applying the general approaches proposed by the authors to specific motor systems.

Keywords: diffusion transport; diffusional dynamics; ratchet systems; adiabatic Brownian motors; symmetry; stepwise potential; harmonic fluctuations.

Acknowledgements. This work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project F20R-032) and the Russian Foundation for Basic Research (grants 18-29-02012_mk, 20-57-00007_Bel_a, 21-57-52006_MNT_a).

Введение

Моделирование активного транспорта наночастиц [1; 2], возникающего в отсутствие стационарных сил и градиентов концентраций (моторного эффекта или рэтчет-эффекта), в частности его аналитическое описание, призванное выделить ключевые механизмы и обобщить закономерности эффекта, порой требует разработки и привлечения сравнительно простых и наглядных техник, которые бы допускали получение аналитических выражений для характеристик направленного движения наночастиц. Также оно требует построения и использования различных приближений относительно частотных, пространственных и энергетических режимов возникновения движения [3]. В частности, значительное упрощение описания наноразмерных моторных систем достигается при рассмотрении функционирования адиабатического броуновского мотора с кусочно-линейной формой стационарного потенциального профиля, дихотомно возмущаемого пространственно-периодическим сигналом также простой формы [3; 4]. Как в теоретических, так и экспериментальных работах широко распространено использование пилообразного потенциала как стационарной составляющей потенциального рельефа и гармонического сигнала как возмущения [5; 6].

В данной статье в качестве стационарной компоненты рэтчет-потенциала мы рассматриваем разновидность кусочно-линейного потенциала – периодический ступенчатый, форма которого описывается функцией, относящейся к классу симметричных функций (функций *s*-типа) [7]. Хорошо известно, что в системе, обладающей зеркальной симметрией, рэтчет-эффект существовать не может [8; 9]. Очевидно, что эта симметрия может быть нарушена за счет возмущения, асимметричного по пространству и (или) времени. В работе [10] было показано, что рэтчет-эффект может возникать даже при пространственно-симметричном возмущении, если ось симметрии описывающей его функции сдвинута относительно оси симметрии стационарной компоненты потенциала (и сдвиг не равен целому числу полупериодов каждого из потенциальных профилей). Выбор ступенчатого потенциала в качестве стационарной компоненты и пространственно-гармонического сигнала в качестве возмущения позволяет получить достаточно простое явное аналитическое выражение для средней скорости движения такого броуновского мотора, а также наглядно проследить указанное и выявить новые свойства симметрии (в следующем разделе мы приводим физические аргументы выбора таких моделей компонент потенциального профиля). Статья представляет собой развитие теоретических идей по исследованию общих симметричных свойств моделей броуновских моторов [7–11] и ставит своей целью применение их к анализу конкретных систем, а также расширение результатов, приведенных в недавней работе [6].



Основные соотношения и свойства симметрии

Рассматриваемая в настоящей статье рэтчет-система представляет собой адиабатически быстрый [11] броуновский мотор, характеризуемый периодическими функциями $u(x)$ и $w(x)$ с периодом L ($u(x+L) = u(x)$, $w(x+L) = w(x)$), задающими стационарный потенциальный рельеф и форму его дихотомного возмущения соответственно. Тем самым пространственно-временная зависимость потенциальной энергии наночастицы частицы имеет аддитивно-мультипликативный вид $U(x, t) = u(x) + \sigma(t)w(x)$ с функцией возмущения $\sigma(t)$, описывающей дихотомный (стохастический или детерминистический периодический) процесс, т. е. флуктуирует между двумя состояниями, задаваемыми $\sigma(t) = \pm 1$, с временами жизни, значительно превышающими иные характерные времена системы. Такая модель весьма популярна в теории броуновских моторов, поскольку позволяет описывать разнообразные теоретические и экспериментальные системы и характеризуется набором нетривиальных свойств [3; 4; 11]. В приближении малых флуктуаций потенциальной энергии ($\beta|w(x)| \ll 1$, где $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура) общее выражение для средней скорости движения рассматриваемого броуновского мотора может быть представлено следующим образом (см. формулу (35) в [3]):

$$v = -\frac{4L\beta^2}{\tau} \Phi\{u(x)\}, \quad \Phi\{u(x)\} = \int_{-L/2}^{L/2} dx R(x; u(x)) \int_{-L/2}^x dy R(y; -u(y)),$$

$$R(x; \pm u(x)) = \rho_{\pm}(x) \left[w(x) - \int_{-L/2}^{L/2} dz \rho_{\pm}(z) w(z) \right], \quad \rho_{\pm}(x) = \frac{e^{\pm \beta u(x)}}{\int_{-L/2}^{L/2} dx e^{\pm \beta u(x)}}. \quad (1)$$

Здесь τ – период дихотомного процесса, связанный в случае стохастического процесса с его обратным временем корреляции Γ соотношением $\tau = \frac{4}{\Gamma}$. В адиабатическом приближении период τ предполагается достаточно большим по сравнению с характерным временем диффузии $\tau_D = \frac{L^2}{D}$ на периоде L (D – коэффициент диффузии), в силу чего можно считать, что функция распределения координаты броуновской частицы близка к равновесной больцмановской функции распределения $\rho_{\pm}(x)$. Приближение малых флуктуаций обосновано для описания рэтчет-систем, в которых возмущение имеет искусственную природу и мало в сравнении со взаимодействием частицы с подложкой (треком) $u(x)$. Примерами потребителей этого приближения могут выступать частицы, движущиеся в растворах, вихри в сверхпроводниках и пр. (см. цитируемые в обзоре [3] работы [77–82]). Управляющим сигналом при этом могут служить пространственно-гармонические возмущения с различными временными зависимостями. Большие величины возмущений предполагаются обычно при описании молекулярных рэтчетов биологической природы.

В выражении (1) при выбранной форме возмущающего сигнала величина $\Phi\{u(x)\}$ является функционалом стационарного потенциального профиля $u(x)$. Покажем справедливость следующего равенства:

$$\Phi\{-u(x)\} = -\Phi\{u(x)\}, \quad (2)$$

утверждающего, что $\Phi\{u(x)\}$ – нечетный функционал $u(x)$. Для этого заменим порядок следования интегралов в выражении для $\Phi\{u(x)\}$ в (1) и воспользуемся тождеством $\int_{-L/2}^{L/2} dx R(x; u(x)) = 0$:

$$\begin{aligned} \Phi\{u(x)\} &= \int_{-L/2}^{L/2} dy R(y; -u(y)) \int_y^{L/2} dx R(x; u(x)) = \\ &= - \int_{-L/2}^{L/2} dy R(y; -u(y)) \int_{-L/2}^y dx R(x; u(x)) = -\Phi\{-u(x)\}. \end{aligned} \quad (3)$$

Отметим, что доказанное посредством (3) свойство симметрии (2) демонстрирует частный случай более общего свойства нечетности функционала средней скорости так называемых адиабатически



быстрых броуновских моторов (к которым относятся и рассматриваемые моторы с чисто дихотомным изменением потенциальной энергии со временем) по стационарной компоненте потенциала, доказанного в работе [11] без использования приближения малых флуктуаций.

Выделим далее симметричную (*s*-тип) и антисимметричную (*a*-тип) составляющие функции $R(x; u(x))$:

$$R(\pm x; u(x)) = R_s(x; u(x)) \pm R_a(x; u(x)).$$

Тогда путем разбиения двукратного интеграла на два интеграла, в каждом из которых внешнее интегрирование выполнено по половине периода, можно получить следующее представление для функционала $\Phi\{u(x)\}$ (удовлетворяющее, как и должно быть, свойству (2)):

$$\Phi\{u(x)\} = 2[\Phi_{sa}\{u(x)\} - \Phi_{sa}\{-u(x)\}], \quad (4)$$

где введен вспомогательный функционал

$$\Phi_{sa}\{u(x)\} = \int_0^{L/2} dx R_s(x; u(x)) \int_0^x dy R_a(y; -u(y)). \quad (5)$$

Далее будем считать, что стационарный профиль $u(x)$ описывается произвольной симметричной периодической функцией ($u(x - x_s) = u(-x - x_s)$). Если выбрать начало координат, совпадающее с положением ее оси симметрии x_s , то функция $u(x)$ станет четной, $u(-x) = u(x)$. Тогда симметричная и антисимметричная составляющие функции $R(x; u(x))$ будут определяться посредством симметричной $w_s(x)$ и антисимметричной $w_a(x)$ составляющих функции возмущения $w(x)$ соответственно ($w(\pm x) = w_s(x) \pm w_a(x)$):

$$R_s(x; u(x)) = \rho_+(x) \left[w_s(x) - 2 \int_0^{L/2} dz \rho_+(z) w_s(z) \right], \quad R_a(x; -u(x)) = \rho_-(x) w_a(x). \quad (6)$$

Соотношения (4)–(6) позволяют рассчитать среднюю скорость рассматриваемого броуновского мотора (1) наиболее эффективным способом, с учетом свойств симметрии определяющих функций.

Ступенчатый потенциал, возмущаемый гармоническим сигналом

Кусочно-линейные формы потенциальных профилей играют особую роль в теории и экспериментальной реализации рэтчет-систем. Это обусловлено как возможностью получения аналитических решений для таких профилей, так и сравнительной простотой их реализации (подробнее см. введение в [12]). В одной из классических работ Р. Д. Астумяна [13] была предложена типичная реализация такого потенциала в схеме молекулярного насоса для сепарации частиц, в котором заряженные частицы двигались в электрическом поле электродов чередующихся полярностей и расстояний между ними (см. также [14] и экспериментальную реализацию данной геометрии в диэлектрофоретическом рэтчете в работе [15]). Потенциальный рельеф в рассматриваемом случае называется пилообразным (рис. 1, *a*). Ступенчатый потенциальный профиль может возникнуть как модификация данной схемы при чередовании уже пар электродов (одинаковых полярностей внутри пары, отличных от полярностей соседней пары) (см. рис. 1, *б*). При стремлении расстояний между электродами с разной полярностью к нулю потенциальный профиль стремится к строго ступенчатой форме.

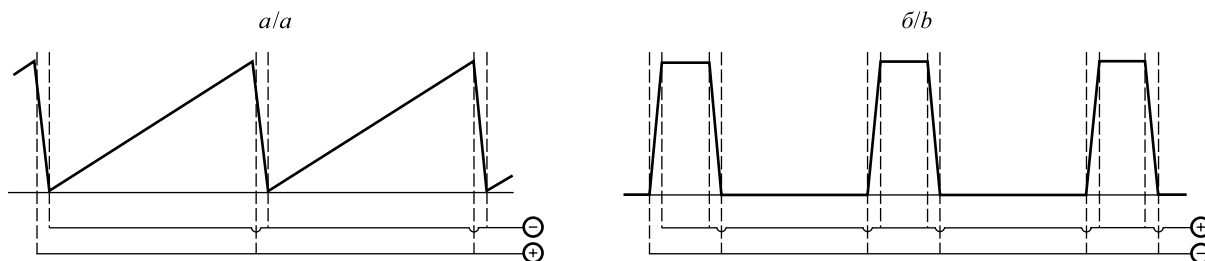


Рис. 1. Схематическое изображение последовательности электродов, служащих источником кусочно-линейных потенциалов:
a – пилообразного; *б* – ступенчатого

Fig. 1. Schematic representation of a sequence of electrodes as a source of piecewise linear potentials: *a* – sawtooth; *b* – stepwise



Таким образом, определив в (6) функцию $u(x)$ как симметричную периодическую, выберем в качестве стационарной составляющей потенциальной энергии наночастицы ступенчатый потенциальный профиль $u(x)$ (рис. 2), задаваемый на периоде его изменения как

$$u(x) = \begin{cases} u_0, & 0 < x < \frac{l}{2}, \\ 0, & \frac{l}{2} < x < \frac{L}{2}, \end{cases} \quad (7)$$

$$u(-x) = u(x), \quad u(x+L) = u(x).$$

Тогда фигурирующие в (1) функции $\rho_{\pm}(x)$, являющиеся равновесными функциями распределения в потенциалах $\mp u(x)$, запишутся в виде

$$\rho_{\pm}(x) = \frac{1}{Z_{\pm}} \begin{cases} e^{\pm \beta u_0}, & 0 < x < \frac{l}{2}, \\ 1, & \frac{l}{2} < x < \frac{L}{2}, \end{cases} \quad (8)$$

$$Z_{\pm} = L \left[1 + \lambda (e^{\pm \beta u_0} - 1) \right], \quad \lambda = \frac{l}{L}.$$

Отметим, что ступенчатый потенциал также позволяет простейшим образом ввести в рассмотрение энергетические барьеры u_0 , конкуренция значений которых с тепловой энергией определяет многие свойства рэтчетов. Влияние тонкой структуры потенциального профиля, отличного от описываемого кусочно-линейными функциями, методик и сложностей численных расчетов в более реалистичных моделях обсуждалось в работах [3–5; 16–18].

В продолжение развития моделей из работ [5; 6] в качестве формы возмущения – функции $w(x)$ – выберем пространственно-гармонический сигнал (см. также [10] как обоснование выбора), характеризуемый фазовым сдвигом λ_0 :

$$w(x) = w_0 \cos \left[2\pi \left(\frac{x}{L} - \lambda_0 \right) \right]. \quad (9)$$

Одна из реализаций возмущения формы (9) – использование интерференции лазерных пучков, которые создают пространственно-периодический потенциал, широко применяемый в броуновских рэтчетах на оптических решетках [19; 20]. Добавление в (9) более высоких гармоник порождает сложные модели (решаемые численно) с флуктуирующим потенциальным профилем с двумя и более ямами, позволяющие описывать такие эффекты, как, например, температурное обращение направления движения рэтчета [17]. Однако эти эффекты более выражены все же вне приближения малых флуктуаций потенциальной энергии, когда изменение формы профиля при переключении состояний более существенно.

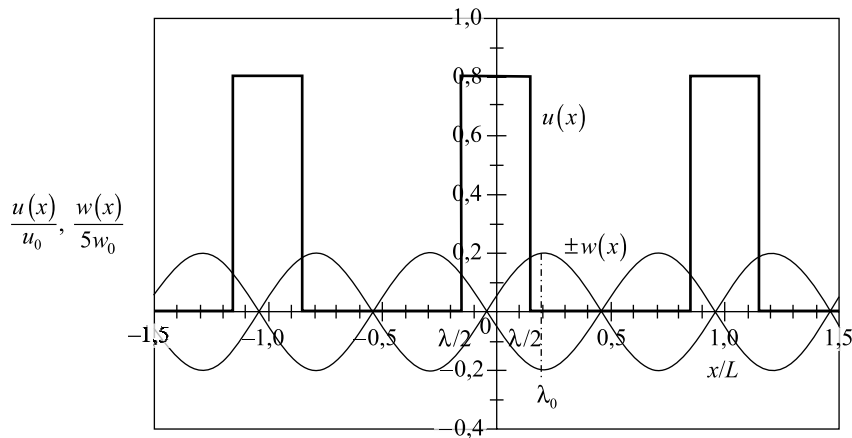


Рис. 2. Ступенчатый потенциальный профиль $u(x)$, возмущаемый дихотомными пространственно-гармоническими флуктуациями $w(x)$

Fig. 2. The stepwise potential profile $u(x)$ perturbed by dichotomous spatially harmonic fluctuations $w(x)$



Итак, симметричная $w_s(x)$ и антисимметричная $w_a(x)$ составляющие функции $w(x)$ запишутся в виде

$$w_s(x) = w_0 \cos(2\pi\lambda_0) \cos \frac{2\pi x}{L}, \quad w_a(x) = w_0 \sin(2\pi\lambda_0) \sin \frac{2\pi x}{L}. \quad (10)$$

Взятие интегралов в соотношениях (5) и (6) с подстановкой (8), (10) и упрощение полученных выражений приводят к следующему результату:

$$\Phi_{sa}\{u(x)\} = -\frac{L^2 w_0^2 \sin(4\pi\lambda_0)}{16\pi^2 Z_+ Z_-} \left[\pi + \frac{L}{Z_+} (e^{\beta u_0} - 1) \sin(2\pi\lambda) \right]. \quad (11)$$

Функционал $\Phi_{sa}\{u(x)\}$ здесь характеризуется зависимостями от высоты ступенчатого потенциала u_0 и амплитуды гармонического сигнала w_0 . Также он определяется фазовым сдвигом λ_0 и параметром $\lambda = \frac{l}{L}$, характеризующим относительную ширину «ступеньки» ступенчатого потенциала. Выражение для входящего в формулу (4) функционала $\Phi_{sa}\{-u(x)\}$ для данной модели получается из (11) заменой u_0 на $-u_0$ (и, соответственно, $Z_{\pm}$ на $Z_{\mp}$). В силу этого первое слагаемое в (11) не дает вклада в разность $\Phi_{sa}\{u(x)\} - \Phi_{sa}\{-u(x)\}$. Кроме того, имеет место тождество

$$L \frac{e^{\beta u_0} - 1}{Z_+} - L \frac{e^{-\beta u_0} - 1}{Z_-} = \frac{2 \sinh \beta u_0}{1 + 4\lambda(1-\lambda) \sinh^2 \frac{\beta u_0}{2}}. \quad (12)$$

Второе слагаемое в (11) при учете тождества (12) приведет к следующему окончательному выражению для средней скорости движения рассматриваемого адиабатического броуновского мотора:

$$v = v_0 \frac{\sinh(\beta u_0) \sin(2\pi\lambda) \sin(4\pi\lambda_0)}{\left[1 + 4\lambda(1-\lambda) \sinh^2 \frac{\beta u_0}{2} \right]^2}, \quad v_0 = \frac{L}{\pi^2 \tau} (\beta w_0)^2. \quad (13)$$

Аналитическое представление скорости броуновского мотора (13) является основным результатом данной статьи и будет анализироваться в следующем разделе.

Обсуждение результатов и выводы

Начнем с анализа свойств симметрии, следующих из структуры функции (13). Одна из двух осей симметрии ступенчатого потенциала проходит через начало координат. Ось симметрии возмущающего гармонического сигнала (9) имеет координату $L\lambda_0$. Сомножитель $\sin(4\pi\lambda_0)$ в выражении (13) обращает последнее в нуль при $\lambda_0 = 0$ и $\lambda_0 = \frac{1}{2}$, т. е. когда оси симметрии функций $u(x)$ и $w(x)$ совпадают или сдвинуты на полпериода. Средняя скорость движения также обращается в нуль (рэтчет-эффект отсутствует), если «ступеньки» отстоят друг от друга на расстояние, равное их ширине: $\lambda = \frac{l}{L} = \frac{1}{2}$. В этом случае функция $u(x)$, кроме того, что она относится к классу симметричных функций, становится также сдвигово-симметричной, $u\left(x + \frac{L}{2}\right) = -u(x)$. Поскольку такому же свойству удовлетворяет функция $w(x)$ координатной зависимости возмущения, то полная потенциальная энергия рэтчет-частицы, испытывающая дихотомные флуктуации во времени $U(x, t) = u(x) \pm w(x)$, характеризуется пространственной сдвиговой симметрией и принадлежит к суперсимметричным пространственно-временным зависимостям, для которых рэтчет-эффект отсутствует [8]. Случаи $\lambda = 0$ и $\lambda = 1$ означают отсутствие ступенчатого потенциала, что при учете свойства симметрии (2) с $u(x) = 0$ также означает и отсутствие рэтчет-эффекта. Аналогичный результат следует из выражения (13) ввиду обращения в нуль фактора $\sin(2\pi\lambda)$. Все перечисленные здесь выводы находятся в соответствии с общими результатами работы [10].



Направление движения рассматриваемого броуновского мотора определяется значениями параметров λ и λ_0 . На рис. 3 показаны области значений этих величин, при которых броуновский мотор движется направо или налево. Горизонтальные и вертикальные разделяющие линии соответствуют обращению скорости в нуль, т. е. отображают возникновение так называемых точек остановки мотора. Положения точек остановки следуют из отмеченных выше свойств симметрии и являются важными характеристиками функционирования броуновского мотора. Важно подчеркнуть, что для определения точек остановки представленная здесь аналитически решаемая модель имеет большие преимущества перед соответствующими численными процедурами, которые для рэтчетов, имеющих скачкообразное поведение в пространственных зависимостях потенциальных профилей, вызывают значительные затруднения в их реализации.

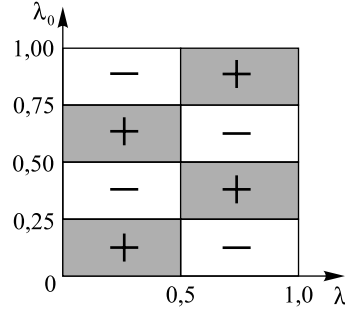


Рис. 3. Области значений параметров λ и λ_0 , соответствующие движению броуновского мотора направо (знак +, серый фон) и налево (знак -, белый фон)

Fig. 3. Ranges of λ and λ_0 values which correspond to the rightward (+ sign, grey colour) and leftward (- sign, white colour) motion of the Brownian motor

Скорость (13) является нечетной функцией параметра u_0 , что есть следствие нечетности функционала $\Phi\{u(x)\}$ по $u(x)$ (соотношение (2)). Пропорциональность выражения (13) фактору $(\beta w_0)^2$ отражает тот факт, что оно получено в приближении малых флуктуаций $\beta w_0 \ll 1$. Если же дополнительно использовать и высокотемпературное приближение $\beta u_0 \ll 1$, то соотношение (13) принимает простой вид:

$$v = \frac{L}{\pi^2 \tau} \beta^3 u_0 w_0^2 \sin(2\pi\lambda) \sin(4\pi\lambda_0). \quad (14)$$

Отметим, что формула (14) также следует из полученного в работе [5] высокотемпературного соотношения (39), если в нем использовать выражение $u_2 = (2\pi)^{-1} u_0 \sin(2\pi\lambda)$ для второй гармоники стационарной компоненты потенциала (здесь – ступенчатой функции (7)) и выражение $\tilde{\Psi}_2 = \pi^{-2} \frac{\tau_D}{\tau}$, следующее из формулы (52) той же работы в адиабатическом приближении $\frac{\tau_D}{\tau} \ll 1$. Приведенные сопоставления свидетельствуют о достоверности полученного результата (13).

Средняя скорость рассматриваемого броуновского мотора является немонотонной функцией высоты u_0 потенциального барьера ступенчатого потенциала $u(x)$ (рис. 4). По мере уменьшения значений относительных ширин «ступеньки» λ от $\frac{1}{2}$ до 0 максимумы зависимостей $\frac{v}{v_0}$ от u_0 сначала возрастают, причем возникая при близких значениях u_0 , а затем стремятся к величине $0,785$ ($\lambda_0 = \frac{1}{8}$), сдвигаясь при этом вправо, т. е. соответствуя все большим значениям u_0 .

Чтобы объяснить наблюдаемое поведение средней скорости мотора $\frac{v}{v_0}$, найдем асимптотику выражения (13) при $\beta u_0 \gg 1$ и $\lambda \ll 1$. В области справедливости данных неравенств $\sinh(\beta u_0) \sin(2\pi\lambda) \approx \pi\lambda \exp(\beta u_0)$, $4\lambda(1-\lambda) \sinh^2 \frac{\beta u_0}{2} \approx \lambda \exp(\beta u_0)$. Тогда, вводя новую переменную $\alpha = \lambda \exp(\beta u_0)$, получаем

$$\frac{v}{v_0} = \pi \frac{\alpha}{(1+\alpha)^2} \sin(4\pi\lambda_0). \quad (15)$$

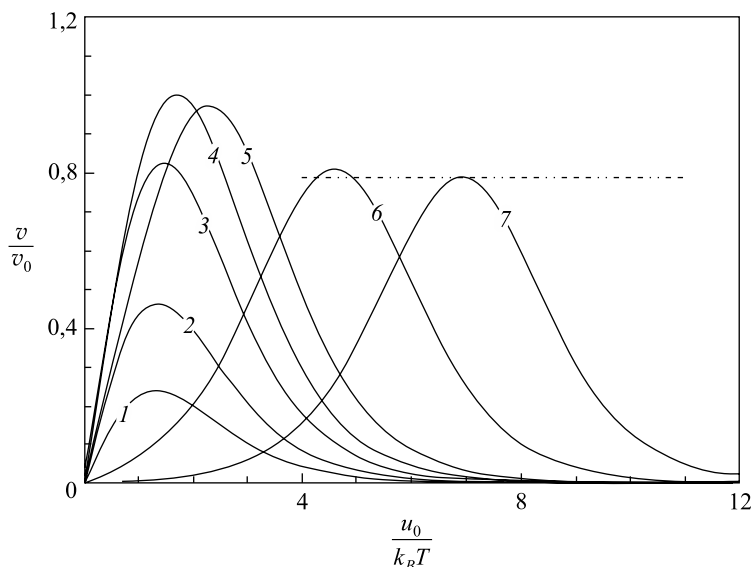


Рис. 4. Зависимость средней скорости адиабатического броуновского мотора (в единицах размерного параметра $v_0 = \frac{L(\beta w_0)^2}{\pi^2 \tau}$) от высоты «ступеньки» u_0 (в единицах $k_B T$) при $\lambda_0 = \frac{1}{8}$ и различных значениях безразмерных ширины «ступеньки» $\lambda = \frac{l}{L}$: 1 – 0,45; 2 – 0,4; 3 – 0,3; 4 – 0,2; 5 – 0,1; 6 – 0,01; 7 – 0,001.

Штриховая линия показывает положения максимумов при $\lambda \rightarrow 0$

Fig. 4. Dependence of the average velocity of the adiabatic Brownian motor (in units of the dimensional parameter $v_0 = \frac{L(\beta w_0)^2}{\pi^2 \tau}$) on the step height u_0 (in $k_B T$ units) at $\lambda_0 = \frac{1}{8}$ and various values of the dimensionless step widths

$\lambda = \frac{l}{L}$: 1 – 0.45; 2 – 0.4; 3 – 0.3; 4 – 0.2; 5 – 0.1; 6 – 0.01; 7 – 0.001.

The dashed line shows the maxima positions at $\lambda \rightarrow 0$

Максимальное значение средней скорости (15) равно $\frac{\pi}{4} \sin(4\pi\lambda_0)$ (см. пунктирную линию на рис. 3) и соответствует $\alpha = 1$, т. е. достигается при амплитудах стационарной части потенциала $\frac{u_0}{k_B T} = -\ln \lambda$.

Описанное асимптотическое (логарифмическое) поведение объясняет наблюдаемые на рис. 4 сдвиги максимумов в области значений параметров мотора $\beta u_0 \gg 1$ и $\lambda \ll 1$. Отметим, что введенный здесь параметр α имеет смысл «мощности» бесконечно высокого и бесконечно узкого, так называемого сингулярного, потенциального барьера. Такая величина вводилась в работах [21–23].

Заключение

Рассмотренная модель адиабатического броуновского мотора, функционирующего за счет малых дихотомных пространственно-гармонических флуктуаций ступенчатого потенциала, позволила получить аналитическое выражение для средней скорости движения мотора. С помощью этого результата удалось исследовать свойства симметрии модели, области значений параметров, определяющих направление движения мотора, и немонотонный характер зависимости средней скорости от высоты ступенчатого потенциала. Показано, что в случае бесконечно высокого и бесконечно узкого ступенчатого потенциала (сингулярного потенциального барьера) средняя скорость немонотонно зависит от «мощности» этого барьера (произведения ширины барьера на экспоненту отношения его высоты к тепловой энергии).

Библиографические ссылки

1. Bressloff PC, Newby JM. Stochastic models of intracellular transport. *Reviews of Modern Physics*. 2013;85(1):135–196. DOI: 10.1103/RevModPhys.85.135.
2. Cubero D, Renzoni F. *Brownian ratchets: from statistical physics to bio and nano-motors*. Cambridge: Cambridge University Press; 2016. 200 p.

3. Розенбаум ВМ, Шапочкина ИВ, Трахтенберг ЛИ. Метод функций Грина в теории броуновских моторов. *Успехи физических наук*. 2019;189(5):529–543. DOI: 10.3367/UFNr.2018.04.038347.
4. Гуляев ЮВ, Бугаев АС, Розенбаум ВМ, Трахтенберг ЛИ. Управление нанотранспортом с помощью рэтчет-эффекта. *Успехи физических наук*. 2020;190(4):337–354. DOI: 10.3367/UFNr.2019.05.038570.
5. Rozenbaum VM, Shapochkina IV, Teranishi Y, Trakhtenberg LI. High-temperature ratchets driven by deterministic and stochastic fluctuations. *Physical Review E*. 2019;99(1):012103. DOI: 10.1103/PhysRevE.99.012103.
6. Шапочкина ИВ, Савина АД, Розенбаум ВМ, Корочкова ТЕ. Свойства симметрии броуновского мотора с пилообразным потенциалом, возмущаемым гармоническими флуктуациями. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2021;1:41–49. DOI: 10.33581/2520-2243-2021-1-41-49.
7. Розенбаум ВМ, Шапочкина ИВ, Тераниши Ё, Трахтенберг ЛИ. Симметрия пульсирующих рэтчетов. *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2018;107(7–8):525–531. DOI: 10.7868/S0370274X18080118.
8. Reimann P. Supersymmetric ratchets. *Physical Review Letters*. 2001;86(22):4992–4995. DOI: 10.1103/PhysRevLett.86.4992.
9. Denisov S, Flach S, Hänggi P. Tunable transport with broken space – time symmetries. *Physics Reports*. 2014;538(3):77–120. DOI: 10.1016/j.physrep.2014.01.003.
10. Rozenbaum VM, Shapochkina IV, Teranishi Y, Trakhtenberg LI. Symmetry of deterministic ratchets. *Physical Review E*. 2019;100(2):022115. DOI: 10.1103/PhysRevE.100.022115.
11. Rozenbaum VM, Makhnovskii YuA, Shapochkina IV, Sheu S-Y, Yang D-Y, Lin SH. Adiabatically slow and adiabatically fast driven ratchets. *Physical Review E*. 2012;85(4):041116. DOI: 10.1103/PhysRevE.85.041116.
12. Rozenbaum VM, Shapochkina IV, Sheu S-Y, Yang D-Y, Lin SH. High-temperature ratchets with saw-tooth potentials. *Physical Review E*. 2016;94(5):052140. DOI: 10.1103/PhysRevE.94.052140.
13. Astumian RD. Thermodynamics and kinetics of a Brownian motor. *Science*. 1997;276(5314):917–922. DOI: 10.1126/science.276.5314.917.
14. Lau B, Kedem O, Schwabacher J, Kwasniewski D, Weiss EA. An introduction to ratchets in chemistry and biology. *Materials Horizons*. 2017;4(3):310–318. DOI: 10.1039/c7mh00062f.
15. Germs WC, Roeling EM, van IJendoorn LJ, Smalbrugge B, de Vries T, Geluk EJ, et al. High-efficiency dielectrophoretic ratchet. *Physical Review E*. 2012;86(4):041106. DOI: 10.1103/PhysRevE.86.041106.
16. Rozenbaum VM, Makhnovskii YuA, Shapochkina IV, Sheu S-Y, Yang D-Y, Lin SH. Diffusion of a massive particle in a periodic potential: application to adiabatic ratchets. *Physical Review E*. 2015;92(6):062132. DOI: 10.1103/PhysRevE.92.062132.
17. Швед НЮ, Шапочкина ИВ, Розенбаум ВМ. Температурное обращение движения адиабатического броуновского мотора. *Вестник БГУ. Серия 1. Физика. Математика. Информатика*. 2014;2:27–32.
18. Высоцкая ВА, Шапочкина ИВ, Розенбаум ВМ, Трахтенберг ЛИ. Диффузия броуновских частиц в пространственно-периодическом потенциале с конечным временем жизни. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2017;3:33–40.
19. Faucheux LP, Bourdieu LS, Kaplan PD, Libchaber AJ. Optical thermal ratchet. *Physical Review Letters*. 1995;74(9):1504–1507. DOI: 10.1103/physrevlett.74.1504.
20. Robilliard C, Lucas D, Grynberg G. Modelling a ratchet with cold atoms in an optical lattice. *Applied Physics A*. 2002;75(2):213–216. DOI: 10.1007/s003390201333.
21. Розенбаум ВМ. Механизм возникновения высокой эффективности броуновского мотора с флуктуирующим потенциалом. *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2004;79(8):475–479.
22. Rozenbaum VM, Korochkova TYe, Liang KK. Conventional and generalized efficiencies of flashing and rocking ratchets: analytical comparison of high-efficiency limits. *Physical Review E*. 2007;75(6):061115. DOI: 10.1103/PhysRevE.75.061115.
23. Rozenbaum VM, Makhnovskii YuA, Shapochkina IV, Sheu S-Y, Yang D-Y, Lin SH. Adiabatically driven Brownian pumps. *Physical Review E*. 2013;88(1):012104. DOI: 10.1103/PhysRevE.88.012104.

References

1. Bressloff PC, Newby JM. Stochastic models of intracellular transport. *Reviews of Modern Physics*. 2013;85(1):135–196. DOI: 10.1103/RevModPhys.85.135.
2. Cubero D, Renzoni F. *Brownian ratchets: from statistical physics to bio and nano-motors*. Cambridge: Cambridge University Press; 2016. 200 p.
3. Rozenbaum VM, Shapochkina IV, Trakhtenberg LI. Green's function method in the theory of Brownian motors. *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 2019;189(5):529–543. Russian. DOI: 10.3367/UFNr.2018.04.038347.
4. Gulyaev YuV, Bugaev AS, Rozenbaum VM, Trakhtenberg LI. Nanotransport controlled by the ratchet effect. *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 2020;190(4):337–354. Russian. DOI: 10.3367/UFNr.2019.05.038570.
5. Rozenbaum VM, Shapochkina IV, Teranishi Y, Trakhtenberg LI. High-temperature ratchets driven by deterministic and stochastic fluctuations. *Physical Review E*. 2019;99(1):012103. DOI: 10.1103/PhysRevE.99.012103.
6. Shapochkina IV, Savina ND, Rozenbaum VM, Korochkova TYe. Symmetry properties of a Brownian motor with a sawtooth potential perturbed by harmonic fluctuations. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2021;1:41–49. Russian. DOI: 10.33581/2520-2243-2021-1-41-49.
7. Rozenbaum VM, Shapochkina IV, Teranishi Y, Trakhtenberg LI. [Symmetry of pulsating ratchets]. *Pis'ma v Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki*. 2018;107(7–8):525–531. Russian. DOI: 10.7868/S0370274X18080118.
8. Reimann P. Supersymmetric ratchets. *Physical Review Letters*. 2001;86(22):4992–4995. DOI: 10.1103/PhysRevLett.86.4992.
9. Denisov S, Flach S, Hänggi P. Tunable transport with broken space – time symmetries. *Physics Reports*. 2014;538(3):77–120. DOI: 10.1016/j.physrep.2014.01.003.
10. Rozenbaum VM, Shapochkina IV, Teranishi Y, Trakhtenberg LI. Symmetry of deterministic ratchets. *Physical Review E*. 2019;100(2):022115. DOI: 10.1103/PhysRevE.100.022115.
11. Rozenbaum VM, Makhnovskii YuA, Shapochkina IV, Sheu S-Y, Yang D-Y, Lin SH. Adiabatically slow and adiabatically fast driven ratchets. *Physical Review E*. 2012;85(4):041116. DOI: 10.1103/PhysRevE.85.041116.



12. Rozenbaum VM, Shapochkina IV, Sheu S-Y, Yang D-Y, Lin SH. High-temperature ratchets with saw-tooth potentials. *Physical Review E*. 2016;94(5):052140. DOI: 10.1103/PhysRevE.94.052140.
13. Astumian RD. Thermodynamics and kinetics of a Brownian motor. *Science*. 1997;276(5314):917–922. DOI: 10.1126/science.276.5314.917.
14. Lau B, Kedem O, Schwabacher J, Kwasniewski D, Weiss EA. An introduction to ratchets in chemistry and biology. *Materials Horizons*. 2017;4(3):310–318. DOI: 10.1039/c7mh00062f.
15. Germs WC, Roeling EM, van IJendoorn LJ, Smalbrugge B, de Vries T, Geluk EJ, et al. High-efficiency dielectrophoretic ratchet. *Physical Review E*. 2012;86(4):041106. DOI: 10.1103/PhysRevE.86.041106.
16. Rozenbaum VM, Makhnovskii YuA, Shapochkina IV, Sheu S-Y, Yang D-Y, Lin SH. Diffusion of a massive particle in a periodic potential: application to adiabatic ratchets. *Physical Review E*. 2015;92(6):062132. DOI: 10.1103/PhysRevE.92.062132.
17. Shved NYu, Shapochkina IV, Rozenbaum VM. [Temperature-induced reversal of the motion direction of an adiabatic Brownian motor]. *Vestnik BGU. Seriya I. Fizika. Matematika. Informatika*. 2014;2:27–32. Russian.
18. Vysotskaya UA, Shapochkina IV, Rozenbaum VM, Trakhtenberg LI. Diffusion of Brownian particles in a spatially periodic potential with a finite life-time. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2017;3:33–40. Russian.
19. Faucheux LP, Bourdieu LS, Kaplan PD, Libchaber AJ. Optical thermal ratchet. *Physical Review Letters*. 1995;74(9):1504–1507. DOI: 10.1103/physrevlett.74.1504.
20. Robilliard C, Lucas D, Grynberg G. Modelling a ratchet with cold atoms in an optical lattice. *Applied Physics A*. 2002;75(2):213–216. DOI: 10.1007/s003390201333.
21. Rozenbaum VM. [Mechanism for the appearance of a high-efficiency Brownian motor with fluctuating potential]. *Pis'ma v Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki*. 2004;79(8):475–479. Russian.
22. Rozenbaum VM, Korochkova TYe, Liang KK. Conventional and generalized efficiencies of flashing and rocking ratchets: analytical comparison of high-efficiency limits. *Physical Review E*. 2007;75(6):061115. DOI: 10.1103/PhysRevE.75.061115.
23. Rozenbaum VM, Makhnovskii YuA, Shapochkina IV, Sheu S-Y, Yang D-Y, Lin SH. Adiabatically driven Brownian pumps. *Physical Review E*. 2013;88(1):012104. DOI: 10.1103/PhysRevE.88.012104.

Получена 18.02.2021 / исправлена 01.03.2021 / принята 26.03.2021.
Received 18.02.2021 / revised 01.03.2021 / accepted 26.03.2021.

Авторы:

Ирина Викторовна Шапочкина – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры компьютерного моделирования физического факультета.

Анастасия Дмитриевна Савина – студентка физического факультета. Научный руководитель – И. В. Шапочкина.

Елена Михайловна Зайцева – кандидат физико-математических наук, доцент; профессор кафедры информационных технологий в образовании.

Виктор Михайлович Розенбаум – доктор физико-математических наук, профессор; заведующий отделом теоретической и экспериментальной физики наносистем.

Мария Ильинична Иким – кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник лаборатории функциональных нанокompозитов отдела кинетики и катализа.

Александр Степанович Бугаев – академик РАН, доктор физико-математических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории функциональных нанокompозитов отдела кинетики и катализа.

Authors:

Irina V. Shapochkina, PhD (physics and mathematics), docent; associate professor at the department of computer modelling, faculty of physics.

shapoch@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-6962-7931>

Nastassia D. Savina, student at the faculty of physics.

sadfiz@mail.ru

Elena M. Zaytseva, PhD (physics and mathematics), docent; professor at the department of information technologies in education.

helena-zay@yandex.by

Viktor M. Rozenbaum, doctor of science (physics and mathematics), full professor; head of the department of theoretical and experimental physics of nanosystems.

vik-roz@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0003-2889-3915>

Maria I. Ikim, PhD (physics and mathematics); senior researcher at the laboratory of functional nanocomposites, department of kinetics and catalysis.

ikim1104@rambler.ru

<https://orcid.org/0000-0003-4411-1119>

Aleksander S. Bugaev, academician of the Russian Academy of Sciences, doctor of science (physics and mathematics), full professor; chief researcher at the laboratory of functional nanocomposites, department of kinetics and catalysis.

bugaev@cplire.ru

УДК 621.373.533.9

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ИОННОГО ПОТОКА В ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМЕННОМ ИСТОЧНИКЕ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ НАНОПОКРЫТИЙ НА ПОДЛОЖКИ УВЕЛИЧЕННЫХ РАЗМЕРОВ

**В. К. ГОНЧАРОВ¹⁾, М. В. ПУЗЫРЕВ¹⁾,
В. Ю. СТУПАКЕВИЧ²⁾, Н. И. ШУЛЬГАН³⁾**

¹⁾Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ,
ул. Курчатова, 7, 220045, г. Минск, Беларусь

²⁾Гродненский государственный университет им. Янки Купалы,
ул. Ожешко, 22, 230023, г. Гродно, Беларусь

³⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Выполнено экспериментальное определение равномерности плотности ионных потоков на подложку увеличенных размеров ($\sim 200 \text{ см}^2$) в целях формирования наноструктур лазерно-плазменным методом. Отмечено, что система для осаждения наноструктур состоит из эрозионного лазерного факела материала мишени и подложки, расположенных в вакуумной камере. Для плавной регулировки параметров наносимых на подложку частиц между лазерной мишенью и подложкой установлена сетка, на которую подается отрицательный по отношению к лазерной мишени потенциал. В результате после сетки формируется поток частиц, состоящий преимущественно из ионов, энергией которых можно надежно и плавно управлять, подавая на сетку положительный по отношению

Образец цитирования:

Гончаров ВК, Пузырев МВ, Ступакевич ВЮ, Шульган НИ. Пространственное распределение плотности ионного потока в лазерно-плазменном источнике для нанесения нанопокровов на подложки увеличенных размеров. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2021; 2:81–87.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-2-81-87>

For citation:

Goncharov VK, Puzyrev MV, Stupakevich VYu, Shulhan NI. The spatial density distribution of the ion flux in the laser-plasma source for deposition of nanocoating on substrates of increased size. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2021;2:81–87. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-2-81-87>

Авторы:

Виктор Константинович Гончаров – доктор физико-математических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории лазерной плазмодинамики.

Михаил Валентинович Пузырев – кандидат физико-математических наук, доцент; заведующий лабораторией лазерной плазмодинамики.

Валерий Юзефович Ступакевич – старший преподаватель кафедры информационных систем и технологий физико-технического факультета.

Никита Игоревич Шульган – студент факультета радиофизики и компьютерных технологий. Научный руководитель – В. К. Гончаров.

Authors:

Victor K. Goncharov, doctor of science (physics and mathematics), full professor; chief researcher at the laboratory of laser plasma dynamics.

Michail V. Puzyrev, PhD (physics and mathematics), docent; head of the laboratory of laser plasma dynamics.
puzyrev@bsu.by

Valery Yu. Stupakevich, senior lecturer at the department of information systems and technologies, physico-technical faculty.
tv_sad@grsu.by

Nikita I. Shulhan, student at the faculty of radiophysics and computer technologies.
nikita.shulgan@gmail.com



к подложке потенциал. Проведенные эксперименты показали, что однородность плотности ионных потоков на подложку увеличенных размеров ($\sim 200 \text{ cm}^2$) в лазерно-плазменном источнике для нанесения нанопокровов можно повысить, подавая на подложку ускоряющий потенциал (по отношению к сетке). Минимальная разница между плотностью ионного потока в центре и на краю мишени составляет $\sim 5\%$. В результате технологически возможно производить очистку поверхности подложки ионами материала лазерной мишени (вторичная эмиссия), создавать псевдодиффузионный слой материала мишени в приповерхностной области подложки и наносить на подложку материал лазерной мишени. При этом все перечисленные операции можно выполнять последовательно, не разгерметизируя вакуумную камеру, что позволит получить нанопокровы с высокой адгезией и на подложках увеличенных размеров.

Ключевые слова: лазерная плазма; ионные пучки; наноструктуры; высокая адгезия.

THE SPATIAL DENSITY DISTRIBUTION OF THE ION FLUX IN THE LASER-PLASMA SOURCE FOR DEPOSITION OF NANOCOATING ON SUBSTRATES OF INCREASED SIZE

V. K. GONCHAROV^a, M. V. PUZYREV^a, V. Yu. STUPAKEVICH^b, N. I. SHULHAN^c

^aA. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Belarusian State University,
7 Kurčatava Street, Minsk 220045, Belarus

^bYanka Kupala State University of Grodno, 22 Ažėška Street, Hrodna 230023, Belarus

^cBelarusian State University, 4 Niezalieznasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: M. V. Puzyrev (puzyrev@bsu.by)

The present work is devoted to the experimental determination of the uniformity of the ion flux density on a substrate with an increased size ($\sim 200 \text{ cm}^2$) in order to form nanostructures by the laser-plasma method. The system for deposition of nanostructures consists of an erosion laser torch of the target material and a substrate located in a vacuum chamber. For smooth adjustment of the parameters of the deposited particles on the substrate, a grid is located between the laser target and the substrate, on which a negative potential is applied relative to the laser target. As a result, a particle stream is formed after the grid, consisting mainly of ions, whose energy can be reliably and smoothly controlled by applying a positive potential to the grid in relation to the substrate. Experiments have shown that the uniformity of the density of ion fluxes on a substrate of increased size ($\sim 200 \text{ cm}^2$) in a laser-plasma source for nanocoating can be increased by applying an accelerating potential to the substrate in relation to the grid. The minimum difference between the ion flux density in the center of the target and at its edge can be reduced to $\sim 5\%$. As a result, it is technologically possible to clean the surface of the substrate with ions of the laser target material (secondary emission), create a pseudodiffusion layer of the target material in the near-surface region of the substrate, and apply the laser target material to the substrate. At the same time, all these operations can be performed sequentially without depressurising the vacuum chamber. This allows obtaining coating with good adhesion on substrates of increased size.

Keywords: laser plasma; ion beams; nanostructures; high adhesion.

Введение

Одним из наиболее перспективных методов формирования наноструктур является лазерно-плазменный метод. Он обладает рядом преимуществ. Прежде всего это стерильность, возможность получать плазму из веществ, находящихся в любом агрегатном состоянии (в том числе тугоплавких материалов), экологическая чистота процесса.

Нанесение нанопленок на различные материалы обычно производится в вакууме. В этом случае внутри вакуумной камеры лазерная мишень и подложка располагаются параллельно друг другу, а лазерное излучение направляется через окно вакуумной камеры под некоторым углом к поверхности мишени. Эрозионный лазерный факел истекает в полупространство, и часть продуктов разрушения лазерной мишени попадают на поверхность подложки. В результате данного процесса на поверхности подложки образуются нанопленки материала лазерной мишени [1–3]. Для получения нанопленок с различными параметрами необходимо изменять режимы их нанесения. Это достигается путем смены режимов частотно-импульсного лазера. И если управление частотой лазера и числом импульсов легко обеспечить в автоматическом режиме, то осуществлять регулировку плотности мощности лазерного излучения на поверхности лазерной



мишени достаточно сложно. Динамический диапазон изменения энергии отдельного лазерного импульса в современных частотных технологических лазерах невелик, а для повышения плотности мощности воздействующего на лазерную мишень излучения за счет фокусировки требуется применение достаточно сложных оптико-механических систем, которые, как правило, не обладают большой надежностью.

Для более точного изменения энергии частиц напыляемого вещества можно использовать подачу электрического потенциала в промежутке мишень – подложка. Однако при разлете эрозионного лазерного факела в вакууме в плазме факела формируется двойной электрический слой. Впереди летят наиболее энергичные электроны, а за ними – ионы [4]. Подача дополнительного электрического потенциала на промежуток мишень – подложка приводит к его взаимодействию с полем двойного электрического слоя. При этом в плазме эрозионного лазерного факела формируются сложные колебания и неустойчивый режим, что затрудняет управление энергией плазменных частиц.

В работе [5] было предложено между лазерной мишенью и подложкой поместить сетку, подав на нее отрицательный по отношению к мишени потенциал. В этом случае после сетки удастся получить поток заряженных частиц, состоящий преимущественно из ионов. Подавая на подложку отрицательный по отношению к сетке потенциал, можно плавно регулировать энергию ионов и производить нанесение нанопокровов материала мишени на поверхность подложки за счет потока ионов.

Были выполнены работы по изучению режимов нанесения нанопокровов различных материалов лазерной мишени на поверхность подложек из разных материалов [6].

Однако эти эксперименты проводились с использованием подложек малых размеров ($\sim 10 \text{ см}^2$). На практике часто возникает необходимость в нанесении нанопокровов на достаточно большие поверхности. Для этого нужно найти режимы работы лазерно-плазменного источника, при которых можно получить равномерные нанопокровы на подложках увеличенных размеров.

Настоящая работа посвящена исследованию пространственного распределения плотности ионного потока на подложку в форме круга площадью $\sim 200 \text{ см}^2$.

Оборудование и методики экспериментов

На алюминиевую мишень, расположенную в вакуумной камере при давлении около $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$, воздействовали излучением лазера $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG LS-2137}$ (*Lotis III*, Беларусь – Япония). Плотность мощности лазерного излучения составила $3 \cdot 10^8 \text{ Вт/см}^2$. При этом на промежутки мишень – сетка и сетка – подложка подавались разные потенциалы U_1 и U_2 . Измерения производились с помощью осциллографа TDS2022B (*Tektronix*, США). Общая схема эксперимента описана в работе [5]. Взаимное расположение мишени, сетки, подложки и лазерного луча значительно зависит от объема и формы вакуумной камеры. В настоящих экспериментах расстояние мишень – подложка составляло 12 см, а сетка располагалась посередине между ними, т. е. на расстоянии 6 см от поверхности мишени.

Результаты и их обсуждение

Так как в используемом лазерно-плазменном источнике эрозионный лазерный факел осесимметричен, то и ионный поток, сформированный после сетки и движущийся в сторону подложки, также осесимметричен. В связи с этим для контроля пространственного распределения плотности ионного потока на подложку достаточно контролировать изменение плотности ионного тока вдоль радиуса подложки.

Для этого перед подложкой были установлены два дополнительных зонда площадью $1,0 \times 0,5 \text{ см}^2$ каждый. Один из них являлся неподвижным и располагался в центре подложки, другой имел возможность передвижения вдоль радиуса подложки от центра к краю. Общая схема эксперимента представлена на рис. 1.

Так как использовался двухканальный осциллограф, то контроль электрических параметров элементов схемы (см. рис. 1) производился последовательно по два параметра.

Предварительно были проконтролированы токи в промежутках мишень – сетка и сетка – подложка в режиме формирования потоков заряженных частиц после сетки преимущественно в виде ионов. Результаты этих измерений представлены на рис. 2.

При этом на сетку подавался отрицательный по отношению к мишени потенциал 20 В, на подложку – отрицательный по отношению к сетке потенциал 20 В. Результат данного эксперимента представлен на рис. 2. Как видно из рис. 2, а, кривая тока имеет несколько «горбов». Это можно объяснить следующим образом. Появление плазмы в промежутке мишень – сетка при отрицательном по отношению к мишени потенциале сетки 20 В заставляет без организации двойного электрического слоя ионы двигаться к отрицательному потенциалу сетки, а электроны – к мишени. Однако из-за экранирующего действия ионов на потенциал сетки практически электроны движутся с небольшой скоростью к поверхности мишени. В это время ток в цепи сетка – мишень определяется в основном током ионов (первый «горб»).

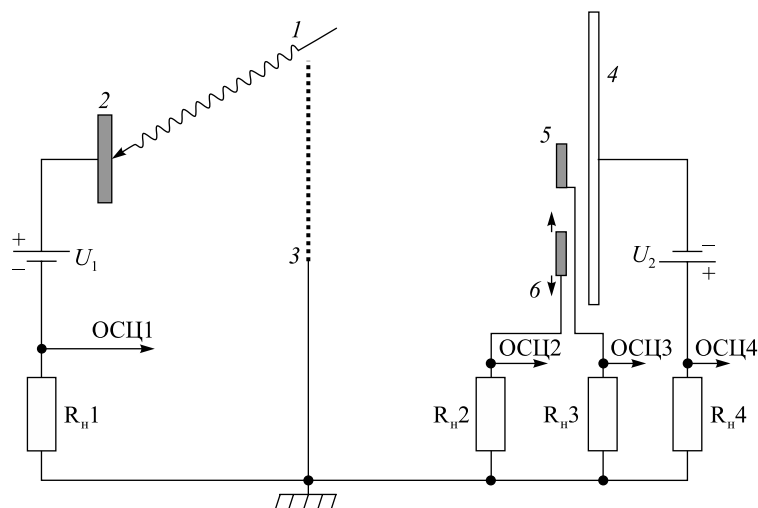


Рис. 1. Общая схема эксперимента:

1 – лазерное излучение; 2 – алюминиевая мишень; 3 – сетка;
4 – подложка; 5 – неподвижный зонд; 6 – подвижный зонд;
ОСЦ1 и ОСЦ2 – сигналы, снимаемые на первый луч; ОСЦ3 и ОСЦ4 – сигналы,
снимаемые на второй луч; U_1 и U_2 – независимые источники питания;
 $R_{н1}$, $R_{н2}$, $R_{н3}$ и $R_{н4}$ – нагрузочные сопротивления

Fig. 1. General scheme of the experiment:

1 – laser radiation; 2 – aluminum target; 3 – grid;
4 – substrate; 5 – fixed probe; 6 – mobile probe; ОСЦ1 and ОСЦ2 – signals taken on the first beam;
ОСЦ3 and ОСЦ4 – signals taken on the second beam; U_1 and U_2 – independent power sources;
 $R_{н1}$, $R_{н2}$, $R_{н3}$ and $R_{н4}$ – load resistance

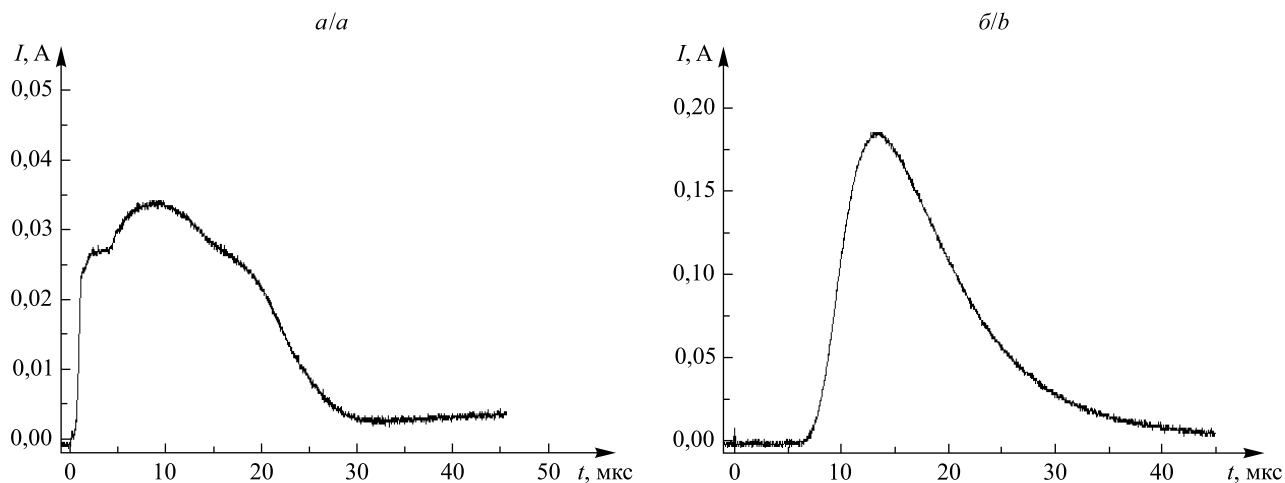


Рис. 2. Токи при воздействии лазерного излучения

плотностью мощности $3 \cdot 10^8$ Вт/см² на алюминиевую мишень:

a – в промежутке мишень – сетка; б – в промежутке сетка – подложка

Fig. 2. Currents at acting laser radiation with a power density of $3 \cdot 10^8$ W/cm² on aluminum target:

a – in the target – grid interval; b – in the grid – substrate interval

Как только основной поток ионов пролетел сетку (~ 4 мкс после начала воздействия лазерного излучения), потенциал, поданный на нее с источника питания U_1 , уже не заэкранирован ионами, и электроны начинают двигаться к мишени, резко увеличивая обратный ток. Результатом прямого тока ионов и обратного тока электронов на кривой тока в промежутке мишень – сетка является второй «горб».

Третий «горб» на кривой тока в промежутке мишень – сетка определяется ионным потоком и обратным потоком электронов в конце распадающегося лазерно-плазменного факела. При этом после сетки формируется поток заряженных частиц в сторону подложки, состоящий преимущественно из ионов (см. рис. 2, б). И это общий ток ионов на подложку увеличенных размеров. Необходимо экспериментально проконтролировать распределение плотности ионного потока вдоль радиуса подложки увеличенных размеров.



Рассмотрим сигналы с неподвижного и подвижного зондов. Когда зонды находятся рядом в центре подложки, сигналы практически совпадают. Это фактически калибровка каналов (рис. 3, *а*). Она осуществлялась расположением системы крепления относительно эрозионного лазерного факела двух зондов таким образом, чтобы сигналы с них были одинаковыми. Расстояние измерялось между центрами зондов. С учетом размеров зондов (1 см) ионный ток регистрировался на расстоянии от центра подложки вплоть до 8 см.

При удалении подвижного зонда от центра подложки сигнал на подвижном зонде задерживается во времени и может изменяться по амплитуде. Задержка объясняется тем, что при увеличении расстояния между неподвижным и подвижным зондами расстояние, которое проходит ионный поток на подвижный зонд, увеличивается (см. рис. 3, *б*).

Так как в проведенных экспериментах использовался частотно-импульсный лазер с большим временем наработки, то уровень энергии в каждом импульсе может быть нестабильным. Для устранения влияния нестабильности лазера на результаты экспериментов выполнялись относительные измерения тока подвижного зонда I_2 к току неподвижного зонда I_1 . Измерения I_2/I_1 были проведены по отношению площадей и по отношению максимальных амплитуд. Результаты оказались очень близки (рис. 4).

На рис. 4, *а*, представлена кривая изменения отношений токов подвижного и неподвижного зондов вдоль радиуса подложки увеличенных размеров без подачи потенциала на промежуток сетка – подложка.

Из рисунка видно, что вдоль кривой наблюдается некоторая неравномерность. Она может обуславливаться неравномерностью лазерного излучения по пятну излучения и неравномерностью формы эрозионного пятна в зоне лазерного излучения. По этой причине ионный поток после сетки в отсутствие электрического потенциала в промежутке сетка – подложка определяется только кинетической энергией ионов за счет плазмодинамического давления в эрозионном лазерном факеле в промежутке мишень – сетка. Однако такой режим в лазерно-плазменном источнике нанесения нанопокровов использовать нецелесообразно.

При подаче на сетку положительного по отношению к подложке потенциала 20 В (см. рис. 4, *б*) неоднородности уменьшаются за счет дополнительного более равномерного увеличения кинетической энергии в электрическом поле. Следует отметить, что в таких условиях обычно происходит напыление материала лазерной мишени на подложку [6].

При увеличении потенциала в промежутке сетка – подложка до 50 В наблюдается некоторое возрастание неоднородности плотности ионного потока вдоль радиуса подложки увеличенных размеров (см. рис. 4, *в*). Это можно объяснить неоднородностью вторичной ионной эмиссии с поверхности подложки, связанной с неоднородностью параметров поверхности подложки увеличенных размеров.

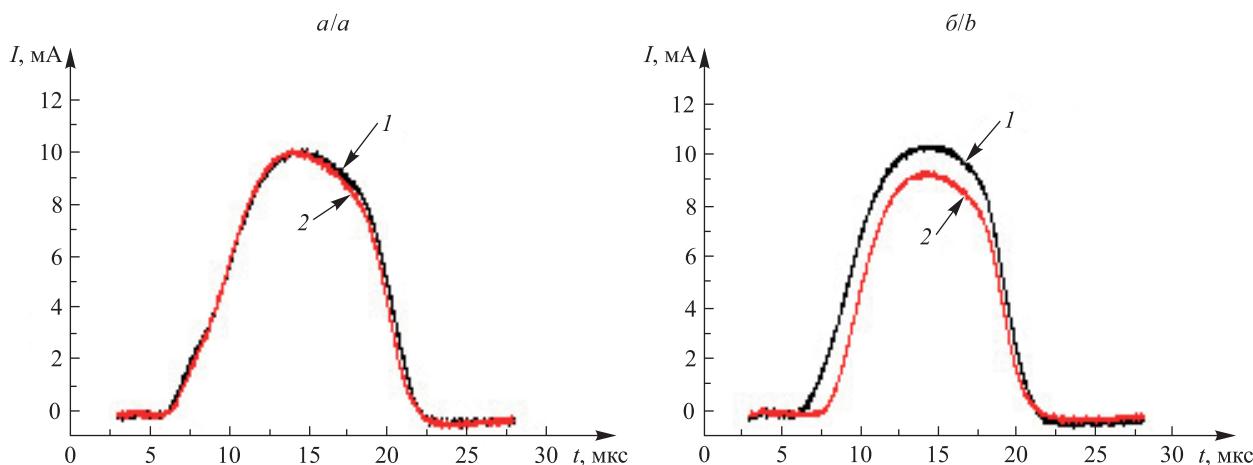


Рис. 3. Токи на зондах (1 – неподвижный зонд; 2 – подвижный зонд) при воздействии на алюминиевую мишень лазерного излучения плотностью мощности $3 \cdot 10^8$ Вт/см² при потенциале в промежутках мишень – сетка и сетка – подложка 20 В:

а – расстояние между зондами 0 см; *б* – расстояние между зондами 6 см

Fig. 3. Currents on the probes (1 – fixed probe; 2 – mobile probe) at acting laser radiation on the aluminum target with a power density of $3 \cdot 10^8$ W/cm² at a potential in the target – grid interval and the grid – substrate interval of 20 V: *а* – the distance between the probes is 0 cm; *б* – the distance between the probes is 6 cm

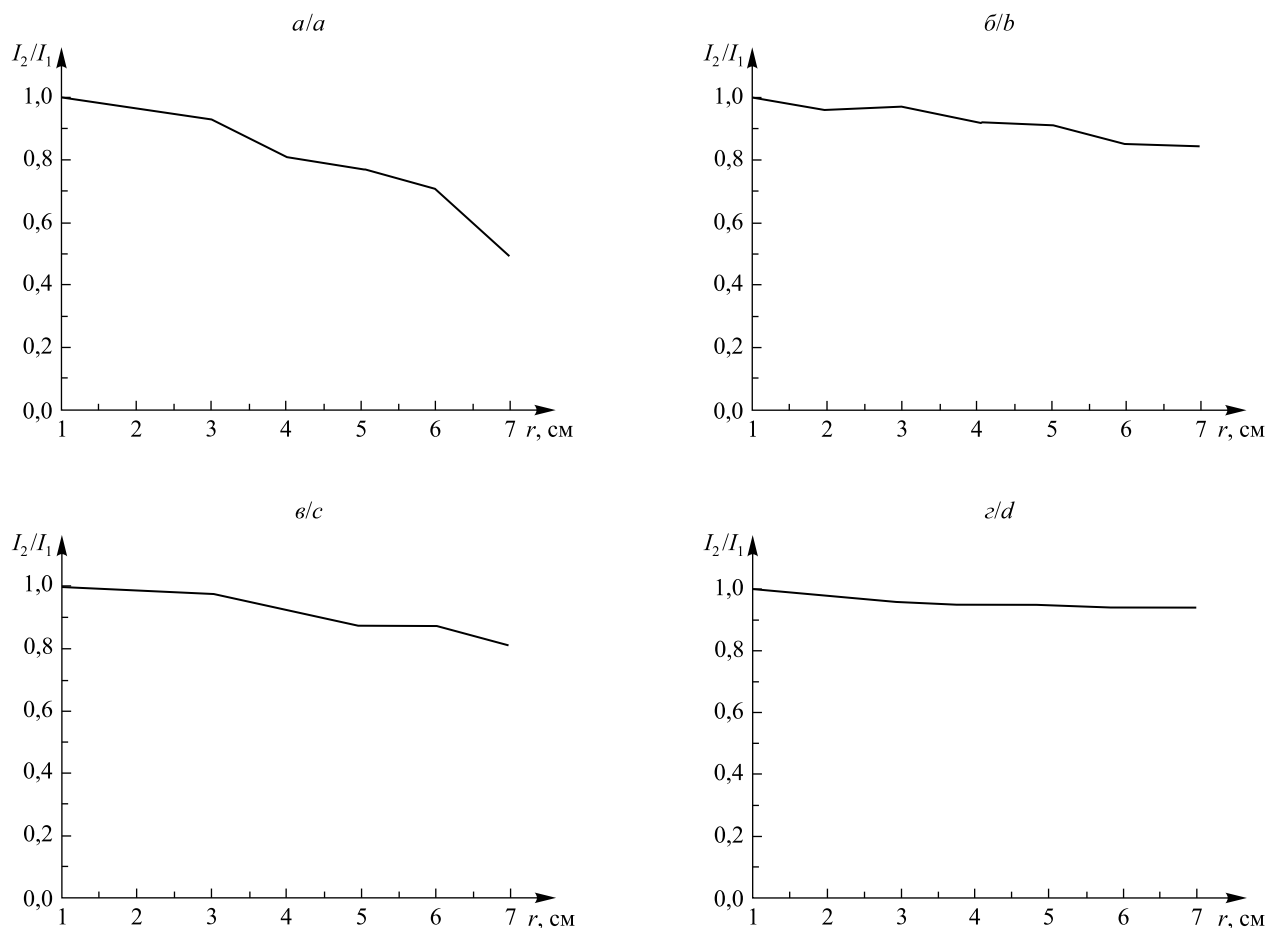


Рис. 4. Отношение тока подвижного зонда к току неподвижного зонда при воздействии на алюминиевую мишень лазерного излучения плотностью мощности $3 \cdot 10^8$ Вт/см² при потенциале в промежутке мишень – сетка 20 В и различных потенциалах в промежутке сетка – подложка:

$a - U_2 = 0$ В; $b - U_2 = 20$ В; $c - U_2 = 50$ В; $d - U_2 = 100$ В

Fig. 4. The ratio of the current of a mobile probe to a current of a stationary probe at acting laser radiation on the aluminum target with a power density of $3 \cdot 10^8$ W/cm² at a potential in the target – grid interval of 20 V and at different potentials in the grid – substrate interval:

$a - U_2 = 0$ V; $b - U_2 = 20$ V; $c - U_2 = 50$ V; $d - U_2 = 100$ V

При появлении вторичной эмиссии регистрируется режим травления поверхности подложки [6], что способствует повышению адгезии. При дальнейшем увеличении кинетической энергии ионов за счет электрического поля в промежутке сетка – подложка (см. рис. 4, *з*) энергия ионов возрастает так, что ее хватает для имплантации ионов материала мишени в приповерхностную область подложки. При таких параметрах ионов потока сечение столкновения ионов потока с ионами подложки уменьшается. Как видно из рисунка, при этом наблюдается минимальная неравномерность плотности ионного потока на подложку (~5 %).

Такой режим соответствует созданию псевдодиффузионного слоя на поверхности подложки материала лазерной мишени, что способствует увеличению адгезии.

Заключение

Проведенные эксперименты показали, что однородность плотности ионных потоков на подложку увеличенных размеров (~200 см²) в лазерно-плазменном источнике для нанесения нанопокровов можно повысить, подавая на подложку ускоряющий потенциал (по отношению к сетке). Разница между плотностью ионного потока в центре подложки и на расстоянии 7 см от нее составляет ~5 %. Это позволяет производить очистку поверхности подложки ионами материала лазерной мишени (вторичная эмиссия), создавать псевдодиффузионный слой материала мишени в приповерхностной области подложки, наносить на подложку материал лазерной мишени, причем все операции можно осуществлять последовательно, не разгерметизируя вакуумную камеру. Это обеспечит получение нанопокровов с высокой адгезией и на подложках увеличенных размеров.



Библиографические ссылки

1. Chrisey DB, Hubler GK, editors. *Pulsed laser deposition of thin films*. New York: John Wiley & Sons; 1994. 648 p.
2. Bonelli M, Miotello A, Mosaner P. Pulsed lased deposition of diamondlike carbon films on polycarbonate. *Journal of Applied Physics*. 2003;93(2):859. DOI: 10.1063/1.1530725.
3. Vuoristo P, Tuominen J, Nurminen J. Laser coating and thermal spraying – process basics and coating properties. In: *Proceedings of the International thermal spray conference and exhibition ITSC 2005; 2005 May 2–4; Basel, Switzerland*. Düsseldorf: DVS-Verlag; 2005. p. 1270–1277.
4. Гончаров ВК, Козлова ЕИ, Пузырев МВ, Ступакевич ВЮ. Источник ионов алюминия с регулируемой энергией ионов. В: Попечниц ВИ, Дудчик ЮИ, Сенкевич ГА, редакторы. *Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния. Материалы Четвертой Международной научно-практической конференции; 11–12 мая 2017 г.; Минск, Беларусь*. Минск: [б. и.]; 2017. с. 209–211.
5. Гончаров ВК, Пузырев МВ, Ступакевич ВЮ. Физические процессы в лазерном источнике ионов алюминия с управляемой энергией для нанесения нанопленок. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2017;3:79–87.
6. Goncharov VK, Puzyrev MV, Stupakevich VYu. Controlling charged-particle fluxes in the erosive laser plasma of a graphite target in vacuum. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2018;91(4):1056–1062. DOI: 10.1007/s10891-018-1831-y.

References

1. Chrisey DB, Hubler GK, editors. *Pulsed laser deposition of thin films*. New York: John Wiley & Sons; 1994. 648 p.
2. Bonelli M, Miotello A, Mosaner P. Pulsed lased deposition of diamondlike carbon films on polycarbonate. *Journal of Applied Physics*. 2003;93(2):859. DOI: 10.1063/1.1530725.
3. Vuoristo P, Tuominen J, Nurminen J. Laser coating and thermal spraying – process basics and coating properties. In: *Proceedings of the International thermal spray conference and exhibition ITSC 2005; 2005 May 2–4; Basel, Switzerland*. Düsseldorf: DVS-Verlag; 2005. p. 1270–1277.
4. Goncharov VK, Kozlova EI, Puzyrev MV, Stupakevich VYu. [A source of aluminum ions with regulated ion energy]. In: Popchits VI, Dudchik YuI, Senkevich GA, editors. *Prikladnye problemy optiki, informatiki, radiofiziki i fiziki kondensirovannogo sostoyaniya. Materialy Chetvertoi Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii; 11–12 maya 2017 g.; Minsk, Belarus'* [Applied problems of optics, informatics, radiophysics and condensed matter physics. Proceedings of the 4th International scientific and practical conference; 2017 May 11–12; Minsk, Belarus]. Minsk: [s. n.]; 2017. p. 209–211. Russian.
5. Goncharov VK, Puzyrev MV, Stupakevich VY. Physical processes in a laser source of aluminum ions with the controlled energy for nanofilm deposition. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2017;3:79–87. Russian.
6. Goncharov VK, Puzyrev MV, Stupakevich VYu. Controlling charged-particle fluxes in the erosive laser plasma of a graphite target in vacuum. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2018;91(4):1056–1062. DOI: 10.1007/s10891-018-1831-y.

Получена 26.10.2020 / исправлена 24.03.2021 / принята 26.03.2021.
Received 26.10.2020 / revised 24.03.2021 / accepted 26.03.2021.

ФИЗИКА И ТЕХНИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

SEMICONDUCTOR PHYSICS AND ENGINEERING

УДК 539.231

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОЙ ПЛЕНКИ CdTe, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

А. И. КАШУБА¹⁾, Б. В. АНДРИЕВСКИЙ²⁾, Г. А. ИЛЬЧУК¹⁾,
М. ПЯСЕЦКИЙ³⁾, И. В. СЕМКИВ¹⁾, Р. Ю. ПЕТРУСЬ¹⁾

¹⁾Национальный университет «Львовская политехника», ул. Бандеры, 12, 79013, г. Львов, Украина

²⁾Кошалинский технологический университет, ул. Снядецких, 2, 75-453, г. Кошалин, Польша

³⁾Ченстоховский университет им. Яна Длугоша, ул. Армии Крайовой, 13/15, 42-201, г. Ченстохова, Польша

Тонкие пленки теллурида кадмия (CdTe) относятся к соединениям A^{II}B^{VI}, демонстрируют полупроводниковые свойства и представляют собой важную область исследований из-за их широкого применения в различных оптоэлектронных устройствах. Солнечные элементы на основе CdTe привлекают внимание, поскольку CdTe характеризуется прямой энергетической запрещенной зоной E_g и высоким коэффициентом поглощения, что делает CdTe отличным светопоглощающим слоем солнечных элементов. Испарение материала в вакууме методом высокочастотного магнетронного распыления является одним из наиболее эффективных методов получения однородных пленок. Настоящая работа посвящена исследованию оптических свойств тонкой пленки CdTe, полученной на кварцевой подложке методом высокочастотного магнетронного распыления. Определены спектры оптического пропускания, отражения и μ -комбинационного рассеяния тонкой пленки CdTe. Линейность спектральной зависимости коэффициента оптического поглощения α тонкой пленки CdTe в координатах $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ свидетельствует о прямом характере оптических переходов, соответствующих длинноволновому краю фундаментального поглощения. Оптическая ширина запрещенной зоны исследуемой тонкой пленки CdTe составляет $E_g = 1,53$ эВ. Пики экспериментальных спектров комбинационного рассеяния света при 121; 139; 142; 167 и 331 см⁻¹ приписываются фононам в кристаллических CdTe и Te.

Ключевые слова: пропускание; коэффициент отражения; спектры комбинационного рассеяния; запрещенная зона; тонкая пленка.

Образец цитирования:

Кашуба АИ, Андриевский БВ, Ильчук ГА, Пясецкий М, Семкив ИВ, Петрусь РЮ. Оптические свойства тонкой пленки CdTe, полученной методом высокочастотного магнетронного распыления. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2021;2:88–95 (на англ.). <https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-2-88-95>

For citation:

Kashuba AI, Andriyevsky BV, Ilchuk HA, Piasecki M, Semkiv IV, Petrus RYu. Optical properties of CdTe thin film obtained by high-frequency magnetron sputtering method. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2021;2:88–95. <https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-2-88-95>

Сведения об авторах см. на с. 94–95.

Information about the authors see p. 94–95.



OPTICAL PROPERTIES OF CdTe THIN FILM OBTAINED BY HIGH-FREQUENCY MAGNETRON SPUTTERING METHOD

A. I. KASHUBA^a, B. V. ANDRIYEVSKY^b, H. A. ILCHUK^a,
M. PIASECKI^c, I. V. SEMKIV^a, R. Yu. PETRUS^a

^aLviv Polytechnic National University, 12 Bandera Street, Lviv 79013, Ukraine

^bKoszalin University of Technology, 2 Sniadeckich Street, Koszalin 75-453, Poland

^cJan Dlugosz University Czestochowa, 13/15 Armii Krajowej, Czestochowa 42-201, Poland

Corresponding author: B. V. Andriyevsky (bohdan.andriyevsky@tu.koszalin.pl)

Cadmium telluride (CdTe) thin films relate to A^{II}B^{VI} compounds and show semiconductor behaviour. They present an important research field because of their wide application in various optoelectronic devices. CdTe-based solar cells attract attention since CdTe is characterised by the direct energy bandgap E_g and high absorbance, which makes it an excellent light-absorbing layer of solar cells. Material evaporation in vacuum by using the high-frequency magnetron sputtering method is one of the most advantageous methods for obtaining uniform films. The present work is dedicated to the investigation of the optical properties of CdTe thin film, which is produced on quartz substrate by the high-frequency magnetron sputtering method. The optical transmission, reflectivity, and μ -Raman spectra of the CdTe thin film have been determined. Linearity of the spectral dependence of the coefficient of optical absorption α of CdTe thin film in the coordinates $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ indicates for the direct character of optical transitions corresponding to the long-wavelength edge of fundamental absorption. The optical bandgap of the studied CdTe thin film is found to be $E_g = 1.53$ eV. The peaks of the experimental μ -Raman spectra at 121; 139; 142; 167 and 331 cm^{-1} are attributed to the phonons in crystalline CdTe and Te.

Keywords: transmission; reflectivity; Raman spectra; bandgap; thin film.

Introduction

Cadmium telluride (CdTe) based solar cells is the one of leading technology of solar energy production because of its significant photovoltaic (PV) conversion efficiency, performance stability, low costs of fabrication and short payback time [1]. The last one was obtained by *First Solar* (USA)¹. In recent years a significant increase of the PV conversion efficiencies up to 18.6 and 22.1 % of the PV modules and corresponding small area devices based on CdTe solar cells was taken place [2].

The short-circuit current density of the modern CdTe solar cells has already approached its theoretical limit [3]. According to the thermodynamic limit of Shockley – Queisser, the optimal band gap of the materials required for reach the maximum of theoretically calculated efficiency of solar cell for the air mass coefficient AM1.5 is equal to 1.34 eV [4; 5]. However, the value of band gap of CdTe is slightly larger (1.5 eV in [3]).

The aim of the present work is the investigation of the optical properties of CdTe thin film, which is produced on the quartz substrate by the high-frequency magnetron sputtering method. In this paper, we present results of investigation the transmission, reflection and Raman spectra. The bandgap, refractive index, high-frequency dielectric constant, static dielectric constant, electron effective mass and thickness of thin film are determined from the measurements of transmittance spectra.

Experimental details

CdTe films were deposited on quartz substrates with a size of $16.0 \times 8.0 \times 1.1$ mm by the method of high-frequency magnetron sputtering (13.6 MHz) using a VUP-5M vacuum station (*Selmi*, Ukraine) [6]. A single crystal disc of 99.999 % purity with a thickness of 2 mm and a diameter of 40 mm was used as a target. The target – substrate distance was 75 mm. The deposition time was 1200 s. The start and end of the process were controlled by means of a movable shutter.

Before the sputtering process, the chamber was evacuated. The gas pressure inside the chamber was $4 \cdot 10^{-4}$ Pa. This pressure is achievable with using the Polyphenyl ether (5Ф4Е) diffusion fluid in the vapor oil vacuum pump, which provides a low partial vapor pressure ($9 \cdot 10^{-7}$ Pa).

The sputtering was carried out at a pressure of argon (Ar) in the range of 1.0–1.3 Pa. The power of the HF magnetron was maintained at the level of 50 W and the temperature of the substrate at 489 K. For heating the substrates, a high-temperature tungsten heater with a power of 300 W was used. The temperature was controlled by means of a proportional – integral – derivative (PID) controller for controlling heating and cooling rates, as well as for ensuring the temperature conditions of deposition.

¹First Solar achieves yet another cell conversion efficiency world record [Electronic resource]. 2016. URL: <https://investor.firstsolar.com/news/press-release-details/2016/First-Solar-Achieves-Yet-Another-Cell-Conversion-Efficiency-World-Record/default.aspx> (date of access: 10.01.2021).



The spectral dependence of the optical transmittance and reflectivity (Shimadzu UV-3600 (Japan)) of the obtained samples in the visible and near infrared regions (300–1500 nm) was studied at room temperature [6; 7].

Raman spectra were recorded by the micro-Raman (μ -Raman) method. The Raman spectra were performed with using a T64000 Jobin Yvon spectrometer (France) at the room temperature. The He – Ne laser ($\lambda = 633$ nm) and Ar laser ($\lambda = 514.532$ nm) were used as light excitation. In the measurements performed, the laser power was chosen between 1 and 250 mW, the exposure time was regulated between 5 and 120 s, and the light spot diameter was ~ 1 μ m.

Experimental results

Figures 1 and 2 show the transmission and reflection spectra of CdTe thin films – substrate combinations, respectively. The transmission and reflection coefficients strongly depend on the film structure, which is determined by the preparation methods, film thickness and deposition conditions.

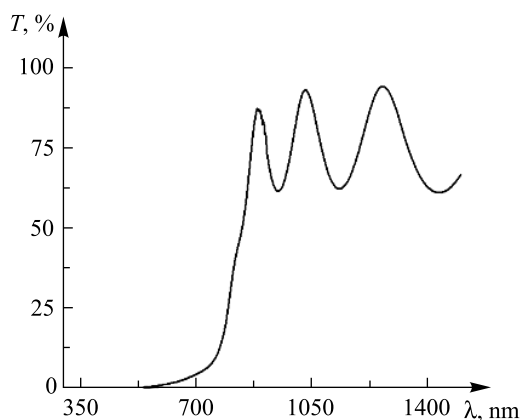


Fig. 1. Transmission spectrum of CdTe thin film

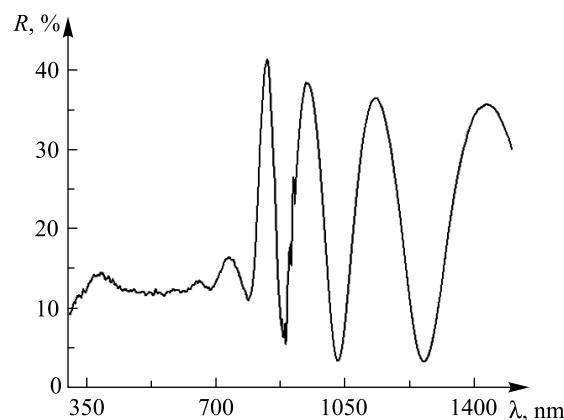


Fig. 2. Reflection spectrum of CdTe thin film

The transmission and reflection spectra of the thin film exhibit periodic peaks and minima associated with interference effects, indicating high structural perfection of the film. The surface roughness destroys the observed interference extremum due to the multiple reflections.

For each film studied the full transmittance and reflectivity spectra were calculated and the corresponding averaged values were evaluated using the relations (1)

$$\tilde{T} = \frac{1}{b-a} \int_a^b T d\lambda, \quad \tilde{R} = \frac{1}{b-a} \int_a^b R d\lambda, \quad (1)$$

where $\tilde{T}$ and $\tilde{R}$ are the averaged transmittance and reflectivity in the wavelength range $a - b$ (see fig. 1 and 2). The obtained values $\tilde{T}$ and $\tilde{R}$ of the film in the wavelength range of 300–1500 nm are equal to $\tilde{T} = 43.14$ % and $\tilde{R} = 19.27$ %.

Clear interference maxima and minima in the wavelength range from 300 to 1500 nm are presented in fig. 1 and 2, the positions of which are depended by the film thickness.

To calculate the thickness d of the studied film, the following equation has been used,

$$d = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2(n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1)}, \quad (2)$$

where λ_1 and λ_2 are the wavelengths corresponding to the neighbouring extremum points in the transmittance spectrum. Here, $M = 1$ for two neighbouring extrema of the one type (max – max, min – min) and $M = 0.5$ for two neighbouring extrema of the opposite types (max – min, min – max) [6]. The thickness of CdTe thin film calculated by equation (2) is equal to $d = 717.7$ nm.

The bandgap energy E_g was determined using different methods. In the first one, the bandgap energy corresponds to the wavelength position of the last maximum of the transmittance derivative $\frac{dT}{d\lambda}$ (fig. 3). This method gives satisfactory results, although it tends to underestimate slightly E_g value [8]. From the wavelength spectrum of $\frac{dT}{d\lambda}$ presented in fig. 3, it can be directly seen that the bandgap energy of CdTe thin films is 1.55 eV.

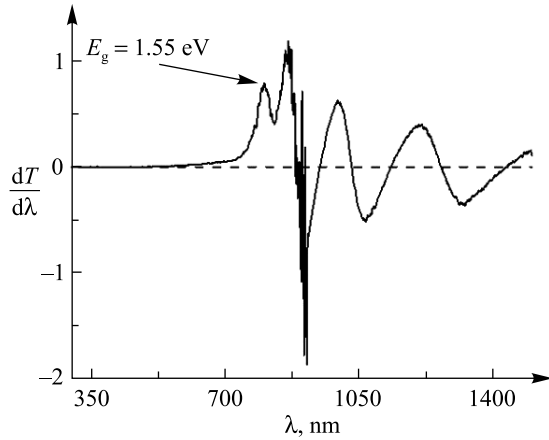


Fig. 3. Wavelength spectrum of the transmittance derivative $\frac{dT}{d\lambda}$ of CdTe film. The arrow indicates the maximum of $\frac{dT}{d\lambda}$, position of which determines the optical bandgap E_g

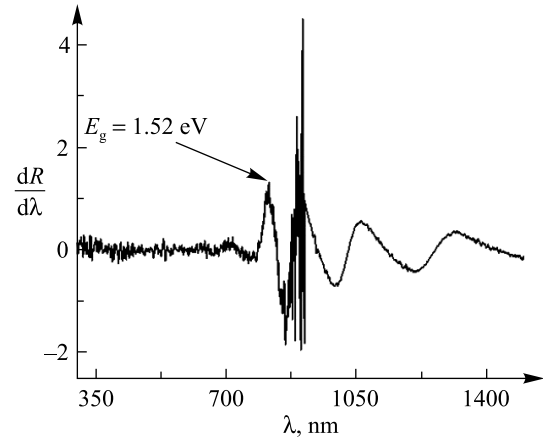


Fig. 4. Wavelength spectrum of the reflectance derivative $\frac{dR}{d\lambda}$ of CdTe film. The arrow indicates the maximum of $\frac{dR}{d\lambda}$, position of which determines the optical bandgap E_g

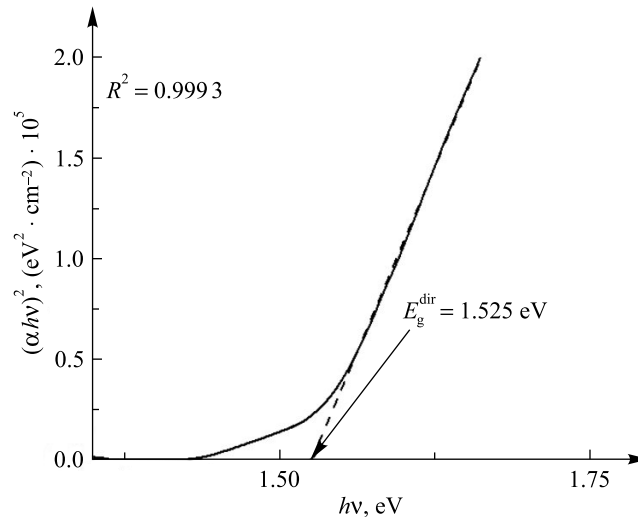


Fig. 5. Absorption coefficient α in presentation of $(\alpha hv)^2$ as function of photon energy hv : R^2 is the coefficient of determination; E_g^{dir} is the direct bandgap

In the second method, the bandgap E_g is taken as a position of the last maximum of the reflectivity derivative $\frac{dR}{d\lambda}$ spectrum (see fig. 4). The obtained values $E_g = 1.52$ eV is a bit smaller than that obtained on the basis of the transmittance spectrum $E_g = 1.55$ eV (see fig. 3).

One more method of the bandgap determination is based on the analysis of the absorption spectrum of a film at the long-wavelength edge of fundamental absorption [7]. Here, the spectral dependence of the optical absorption of CdTe thin film in the $(\alpha hv)^2$ vs hv (α is the absorption coefficient and hv is the photon energy) coordinates (see fig. 5) is approximated satisfactorily by the straight line. Extrapolation of the linear segment of the $(\alpha hv)^2$ curve until intersection with the axis of photon energy hv permits to obtain the optical bandgap of CdTe film as $E_g = 1.53$ eV, which is close to the values $E_g = 1.55$ eV and $E_g = 1.52$ eV obtained by using the previous methods.

The observed linear behaviour of the dependence presented in fig. 5 in the range of 1.55–1.67 eV indicates that here, the direct interband optical transitions form the long-wavelength absorption edge of CdTe film.

Now we proceed to the refractive index, which is a fundamental optical parameter related to the band structure of optoelectronic materials. A number of empirical relations between the refractive index n and the bandgap E_g are known from the literature. The most often used are the relations suggested by Moss [9], Ravindra [10], Herve and Vandamme [11], and Tripathy [12]. According to these models, the refractive index n of a semiconductor can be calculated correspondingly as



$$n_M^4 E_g = C, \quad n_R = a - bE_g, \quad n_{H-V}^2 = 1 + \left[\frac{A}{E_g + B} \right]^2, \quad n_T = n_0 \left[1 + \alpha e^{-\beta E_g} \right], \quad (3)$$

where the normal conditions are assumed, the bandgap units are eV, and the n 's subscripts abbreviate the authors mentioned above. In equation (3), we have $C = 95$ eV, $a = 4.084$ eV, $b = 0.62$ eV⁻¹, $A = 13.6$ eV, $B = 3.47$ eV, $n_0 = 1.73$, $\alpha = 1.9017$ and $\beta = 0.539$ eV⁻¹ [10–13]. Depending on the material studied, these different empirical relations (3) may be applied to the experimental values n and E_g more or less successfully [13].

Using different models given by equation (3), we have calculated the refractive indices n of CdTe thin film, which correspond to the determined bandgaps E_g (table 1). The refractive index $n = 2.6820$ ($\lambda = 600$ nm, $T = 300$ K) was obtained in [14]. Comparing the obtained results (see table 1) with the literature data ($n = 2.6820$, $\lambda = 600$ nm, $T = 300$ K) [14], one may assume that the Moss relation between E_g and n is the most appropriate for CdTe film studied.

The high-frequency dielectric constant ϵ_∞ in table 1 has been calculated on the basis of the refractive index n , as $\epsilon_\infty = n^2$.

Table 1

Optical parameters obtained from results
of experimental studies of transmission and reflection spectra

Parameters			Methods of determination		
			$dT/d\lambda$	$dR/d\lambda$	$(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$
Value of bandgap, eV			1.55	1.52	1.53
ϵ_0			9.78	9.85	9.85
$\frac{m^*}{m_e}$			0.18	0.19	0.19
Parameters	Methods of bandgap determination	Moss relation	Ravindra relation	Herve and Vandamme relation	Tripathy relation
n	$\frac{dT}{d\lambda}$	2.8	3.13	2.89	3.16
	$\frac{dR}{d\lambda}$	2.81	3.14	2.90	3.18
	$(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$	2.81	3.14	2.90	3.17
ϵ_∞	$\frac{dT}{d\lambda}$	7.83	9.76	8.35	9.98
	$\frac{dR}{d\lambda}$	7.90	9.86	8.42	10.1
	$(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$	7.89	9.85	8.41	10.09

The static dielectric constant (ϵ_0) of the CdTe thin film has been calculated using the polynomial expansion of ϵ_0 by the bandgap E_g , valid for semiconductors (4) [15].

$$\epsilon_0 = -33.26876 + 78.61805E_g - 45.70795E_g^2 + 8.32449E_g^3. \quad (4)$$

Comparing the obtained results of ϵ_∞ and ϵ_0 (see table 1) with the reference data for CdTe [16] ($\epsilon_\infty = 7.15$ and $\epsilon_0 = 10.3$), one may assume that the Moss relation (3) and the relation (4) reproduce satisfactorily the dielectric constants ϵ_∞ and ϵ_0 on the basis of the measured bandgap E_g .

The relation (5), which is similar to (4), may be used for expansion of the normalised electron effective mass $\frac{m^*}{m_e}$ by the bandgap E_g powers [15],

$$\frac{m^*}{m_e} = 5.17004 - 7.46699E_g + 3.63286E_g^2 - 0.57525E_g^3. \quad (5)$$



The values $\frac{m^*}{m_e}$ for CdTe thin film calculated by using the relation (5) (see table 1) are approximately twice larger than the corresponding reference value $\frac{m^*}{m_e} = 0.1$ [15].

The experimental Raman spectra of CdTe thin film are presented in fig. 6 and 7. Here, four phonon modes may be selected. Laser excitation with the wavelength of 633 nm, which is close to the bandgap of CdTe thin film, leads to the appearance of TO (Cd – Te), LO₁ (Cd – Te) and LO₂ (Cd – Te) phonon modes at 139; 167 and 331 cm⁻¹, respectively (table 2). Tellurium modes A (Te – Te) and E (Te – Te) are most clearly observed on the background of Cd – Te modes when the green laser excitation is realised, which heats the sample studied (see fig. 7, curve 2). It is known that the crystalline Te shows Raman peaks at the phonon modes 90 cm⁻¹ (E mode), 121 cm⁻¹ (A mode) and 142 cm⁻¹ (E mode), and that the cross section of Raman scattering is about 75 times larger than that in CdTe [16] at the same excitation conditions. The presence of mode A (Te – Te) is an indicator of Te inclusions in the CdTe polycrystalline film. The form of these inclusions (in the clusters or thin films) and their possible location (on the surface or in the volume of CdTe thin films) remain unclear.

Table 2

Characterisation of Raman spectra

Peak position, cm ⁻¹	121	139	142	167	331
Phonon mode	A	TO	E	LO ₁	LO ₂
Compound	Te	CdTe	Te	CdTe	CdTe

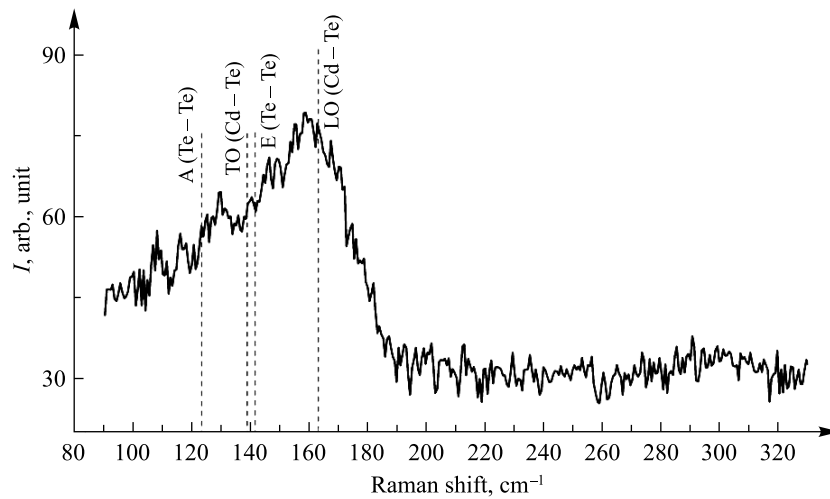


Fig. 6. Raman spectra of CdTe thin film: laser excitation wavelength is $\lambda = 514.532$ nm; laser power is 1 mW; the exposure time is 60 s

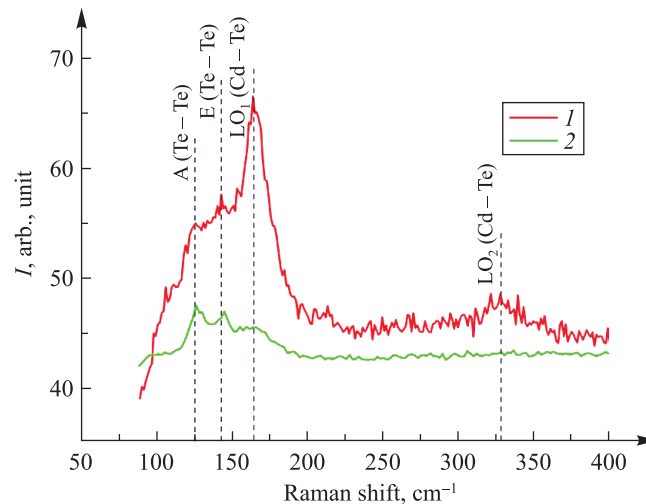


Fig. 7. Raman spectra of CdTe thin film: laser excitation wavelengths are $\lambda = 633$ nm (curve 1) and 514.532 nm (curve 2); laser power is 3 mW; the exposure time is 30 s



Conclusion

CdTe thin films were deposited onto quartz substrate by the HF magnetron sputtering method. The fundamental absorption edge position in the transmittance spectrum of studied thin films corresponds to the values that are typical for CdTe compound. The film thickness of $d = 717.7$ nm was obtained by optical interference analysis of the transmittance spectrum $T(\lambda)$ of CdTe films. The value of optical bandgap E_g obtained for CdTe by different methods was identified to be between 1.52 and 1.55 eV.

Based on the obtained experimental data of the bandgap of CdTe, the refractive index, high-frequency dielectric constant, static dielectric constant and electron effective mass were calculated. It is established that in the case of CdTe film the Moss relation allows determining the values of refractive index and high-frequency dielectric constant most adequately.

Raman spectra show phonon modes at 139; 167 and 331 cm^{-1} , which confirm the formation of CdTe phase. The phonon peaks observed at 90 and 121 cm^{-1} correspond to the crystalline tellurium.

References

1. Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems. *Photovoltaics Report*. Freiburg: Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems [Internet]; 2016 [cited 10.01.2021]. Available from: <https://eccc.colorado.edu/~ecen5009/Resources/Photovoltaics/Fraunhofer2016.pdf>.
2. Green MA, Dunlop ED, Levi DH, Hohl-Ebinger J, Yoshita M, Ho-Baillie AWY. Solar cell efficiency tables (version 54). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 2019;27(7):565–575. DOI: 10.1002/pip.3171.
3. Geisthardt RM, Topić M, Sites JR. Status and potential of CdTe solar-cell efficiency. *IEEE Journal of Photovoltaics*. 2015; 5(4):1217–1221. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2015.2434594.
4. Shockley W, Queisser HJ. Detailed balance limit of efficiency of $p - n$ junction solar cells. *Journal of Applied Physics*. 1961; 32(3):510–519. DOI: 10.1063/1.1736034.
5. Rühle S. Tabulated values of the Shockley – Queisser limit for single junction solar cells. *Solar Energy*. 2016;130:139–147. DOI: 10.1016/j.solener.2016.02.015.
6. Petrus R, Ilchuk H, Kashuba A, Semkiv I, Zmiiiovskaya E. Optical properties of CdTe thin films obtained by the method of high-frequency magnetron sputtering. *Functional Materials*. 2020;27(2):342–347. DOI: 10.15407/fm27.02.342.
7. Kashuba AI, Ilchuk HA, Petrus RYu, Andriyevsky B, Semkiv IV, Zmiiiovskaya EO. Growth, crystal structure and theoretical studies of energy and optical properties of $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ thin films. *Applied Nanoscience*. 2021. DOI: 10.1007/s13204-020-01635-0.
8. Cortes A, Gómez H, Marotti RE, Riveros G, Dalchiele EA. Grain size dependence of the bandgap in chemical bath deposited CdS thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2004;82(1–2):21–34. DOI: 10.1016/j.solmat.2004.01.002.
9. Moss TS. A relationship between the refractive index and the infra-red threshold of sensitivity for photoconductors. *Proceedings of the Physical Society Section B*. 1950;63(3):167–176. DOI: 10.1088/0370-1301/63/3/302/.
10. Ravindra NM, Auluck S, Srivastava VK. On the Penn Gap in Semiconductors. *Physica status solidi (b)*. 1979;93(2):K155–K160. DOI: 10.1002/pssb.2220930257.
11. Hervé PJL, Vandamme LKJ. Empirical temperature dependence of the refractive index of semiconductors. *Journal of Applied Physics*. 1995;77(10):5476–5477. DOI: 10.1063/1.359248.
12. Tripathy SK. Refractive indices of semiconductors from energy gaps. *Optical Materials*. 2015;46:240–246. DOI: 10.1016/j.optmat.2015.04.026.
13. Ilchuk HA, Andriyevsky B, Kushnir OS, Kashuba AI, Semkiv IV, Petrus RYu. Electronic band structure of cubic solid-state $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ solutions. *Ukrainian Journal of Physical Optics*. 2021;22(2):86–94. DOI: 10.3116/16091833/22/2/101/2021.
14. DeBell AG, Dereniak EL, Harvey J, Nissley J, Palmer J, Selvarajan A, et al. Cryogenic refractive indices and temperature coefficients of cadmium telluride from 6 μm to 22 μm . *Applied Optics*. 1979;18(18):3114–3115. DOI: 10.1364/AO.18.003114.
15. Strauss AJ. The physical properties of cadmium telluride. *Revue de Physique Appliquée*. 1977;12(2):167–184. DOI: 10.1051/rphysap:01977001202016700.
16. Morell G, Reynés-Figueroa A, Katiyar RS, Fariás MH, Espinoza-Beltrán FJ, Zelaya-Angel O, et al. Raman spectroscopy of oxygenated amorphous CdTe films. *Journal of Raman Spectroscopy*. 1994;25(3):203–207. DOI: 10.1002/jrs.1250250303.

Received 24.05.2021 / revised 31.05.2021 / accepted 31.05.2021.

Авторы:

Андрей Иванович Кашуба – кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник кафедры общей физики Института прикладной математики и фундаментальных наук.

Богдан Викторович Андриевский – доктор физико-математических наук; профессор кафедры электроники факультета электроники и компьютерных наук.

Authors:

Andrei I. Kashuba, PhD (physics and mathematics); senior researcher at the department of general physics, Institute of applied mathematics and fundamental sciences.

andrii.i.kashuba@lpnu.ua

Bogdan V. Andriyevsky, doctor of science (physics and mathematics); professor at the department of electronics, faculty of electronics and computer science.

bohdam.andriyevskyy@tu.koszalin.pl



Григорий Архипович Ильчук – доктор физико-математических наук; профессор кафедры общей физики Института прикладной математики и фундаментальных наук.

Михал Пясецкий – доктор физико-математических наук; профессор кафедры теоретической физики факультета естественных наук и технологий.

Игорь Владимирович Семкив – кандидат технических наук; старший научный сотрудник кафедры общей физики Института прикладной математики и фундаментальных наук.

Роман Юрьевич Петрусь – кандидат физико-математических наук; доцент кафедры общей физики Института прикладной математики и фундаментальных наук.

Hrygorii A. Ilchuk, doctor of science (physics and mathematics); professor at the department of general physics, Institute of applied mathematics and fundamental sciences.

hrygorii.a.ilchuk@lpnu.ua

Mikhal Piasecki, doctor of science (physics and mathematics); professor at the department of theoretical physics, faculty of natural sciences and technology.

m.piasecki@ajd.czyst.pl

Igor' V. Semkiv, PhD (engineering); senior researcher at the department of general physics, Institute of applied mathematics and fundamental sciences.

igor.v.semkiv@lpnu.ua

Roman Yu. Petrus, PhD (physics and mathematics); associate professor at the department of general physics, Institute of applied mathematics and fundamental sciences.

roman.y.petrus@lpnu.ua

ФИЗИКА ЯДРА

И ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ

ATOMIC NUCLEUS

AND ELEMENTARY PARTICLE PHYSICS

УДК 539.1.07+539.1.074.3

О ПРЕДЕЛЕ ТОЧНОСТИ ПОСТАНОВКИ ВРЕМЕННОЙ МЕТКИ ПРИ РЕГИСТРАЦИИ АННИГИЛЯЦИОННЫХ γ -КВАНТОВ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫМ ДЕТЕКТОРОМ

М. В. КОРЖИК¹⁾

¹⁾Институт ядерных проблем БГУ, ул. Бобруйская, 11, 220006, г. Минск, Беларусь

Проанализировано влияние различных процессов релаксации электронных возбуждений, приводящих к возникновению в кристаллических соединениях сцинтилляции под действием ионизирующего излучения. Установлено, что внутрицентровая релаксация электронных возбуждений формирует физический предел для временного разрешения сцинтилляционного детектора. Путем моделирования определен численный предел временного разрешения, который может быть обеспечен при измерении ионизирующего излучения сцинтилляционными детекторами. Выполнено сравнение пределов временного разрешения детекторов при различных погрешностях, вносимых электронной частью детектора ионизирующего излучения. Показано, что неорганические сцинтилляционные материалы на основе монокристаллов, активированных ионами церия, имеют предел на уровне 10 пс, в то время как самоактивированные сцинтилляторы, обладающие малым выходом и короткой кинетикой сцинтилляций, – не хуже 20 пс. Дальнейшее увеличение выхода сцинтилляций при сохранении короткой кинетики в самоактивированных материалах может обеспечить лучшее временное разрешение при использовании их в детекторах в сравнении с таковым при применении Се-активированных материалов.

Ключевые слова: сцинтиллятор; временное разрешение; релаксация; церий; вольфрамат свинца.

Образец цитирования:

Коржик МВ. О пределе точности постановки временной метки при регистрации аннигиляционных γ -квантов сцинтилляционным детектором. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2021;2:96–101.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-2-96-101>

For citation:

Korzhik MV. On the limit of the accuracy of time stamp at the detection of annihilation γ -quanta with a scintillation detector. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2021;2:96–101. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-2-96-101>

Автор:

Михаил Васильевич Коржик – доктор физико-математических наук; заведующий лабораторией экспериментальной физики высоких энергий.

Author:

Mikhail V. Korzhik, doctor of science (physics and mathematics); head of the laboratory of experimental high energy physics.
korzhik@inp.bsu.by



ON THE LIMIT OF THE ACCURACY OF TIME STAMP AT THE DETECTION OF ANNIHILATION γ -QUANTA WITH A SCINTILLATION DETECTOR

M. V. KORZHIK^a

^a*Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University,
11 Babrujskaja Street, Minsk 220006, Belarus*

An influence of the various relaxation processes of the electronic excitations causing the scintillation in the crystalline compounds under ionising radiation is analysed. It was found that the intracenter relaxation of electronic excitations in the luminescence ion forms a physical limit for the time resolution of the scintillation detector. The limit of the time resolution, which can be provided when measuring the ionising radiation with a scintillation detector, has been established by simulation. A comparison of the time resolution limits for various errors by the electronic part of the ionising radiation detector is performed. It is shown that inorganic scintillation materials based on single crystals activated by cerium ions have a limit of 10 ps, while self-activated scintillators with low yield and short scintillation kinetics may show results not worse than 20 ps. It has been demonstrated that a further increase in the scintillation yield while keeping the short kinetics in self-activated materials can provide a better time resolution in comparison with Ce-activated materials in future detectors.

Keywords: scintillator; time resolution; relaxation; cerium; lead tungstate.

Введение

Сцинтилляционные материалы сыграли исключительную роль в формировании облика современной физики, уже более века они обеспечивают измерение ионизирующего излучения [1]. Сцинтилляцию можно наблюдать в различных неорганических и органических кристаллических средах, жидкостях, газах (включая жидкие благородные газы), полимерах и метаматериалах [2]. В данной работе рассмотрены наиболее используемые сцинтилляторы – кристаллические неорганические материалы. Они применяются в широком спектре измерительного оборудования – от гигантских установок в экспериментах по физике частиц и высоких энергий до рутинных приборов, обеспечивающих радиационную безопасность и экологический контроль. Взаимодействие ионизирующего излучения с неорганическим сцинтиллятором приводит к цепи процессов и в результате к возникновению ансамбля возбужденных люминесцентных центров. Эти процессы составляют кинетику сцинтилляции, которая в совокупности с выходом сцинтилляции формирует основные пользовательские параметры сцинтилляционных детекторов – энергетическое и временное разрешения. Если энергетическое разрешение при регистрации γ -квантов за счет фотопоглощения, или заряженных частиц за счет полного поглощения, или образования пар e^+e^- с их дальнейшей аннигиляцией для большинства материалов описывается зависимостью $\sim \frac{1}{\sqrt{Y}}$, где Y – выход сцинтилляции, то временное разрешение не имеет простой аналитической зависимости и обусловлено комбинацией различных параметров сцинтилляционного импульса и используемых элементов преобразования оптического сигнала в электрический [3].

Потребность в высоком временном разрешении обозначилась в последнее десятилетие, когда стало ясно, что будущее экспериментальной физики высоких энергий связано с увеличением светимости коллайдеров и частоты столкновения импульсов заряженных частиц. Основными детекторами в таких многослойных исследовательских установках являются электромагнитные калориметры, где продукты взаимодействия электромагнитной природы образуют пары e^+e^- и далее аннигиляционные γ -кванты (511 кэВ). Также стало очевидно, что улучшение пространственного разрешения изображений, получаемых с помощью позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ) человека, напрямую зависит от временного разрешения совпадений аннигиляционных γ -квантов противоположно стоящих детекторов в ПЭТ-сканере. Таким образом, регистрация аннигиляционных γ -квантов с высоким временным разрешением становится востребованной, в связи с чем прояснение граничных возможностей сцинтилляционных детекторов при их регистрации является актуальной задачей.

Временное разрешение сцинтилляционного детектора

В технике детектирования ионизирующего излучения под временным разрешением, как правило, понимают точность постановки временной метки при регистрации единичного сцинтилляционного импульса. Все части детектора, начиная с фотоприемника, участвующие в преобразовании сцин-



тилляционного импульса в электрический сигнал, вносят вклад во временное разрешение σ_t , которое можно формализовать квадратичной суммой различных членов [4]:

$$\sigma_t = \sigma_c \oplus \sigma_d \oplus \sigma_e \oplus \sigma_{ps},$$

где σ_c , σ_d и σ_e – дрожание тактовой частоты, оцифровки и электроники соответственно; σ_{ps} – вклад шума фотодатчика при заданной температуре. Современное состояние электроники и фотодатчиков, например кремниевых фотоумножителей, обеспечивает достаточно малые значения σ_c , σ_d , σ_e , σ_{ps} (на уровне 10–20 пс каждое). Не исключено, что в ближайшее десятилетие они будут снижены до единиц пикосекунд или даже меньше.

Для достижения высокого временного разрешения принципиально важной является форма фронта сцинтилляционного импульса, попадающего на окно фотоприемника. Световой импульс до достижения окна фотоприемника претерпевает искажения вследствие распределения длин пробега оптических фотонов в сцинтилляционных элементах конечных размеров. Обычно минимизация искажений за счет светосбора достигается путем использования тонких слоев сцинтиллятора или, наоборот, длинных элементов малого сечения (световодов). В этом случае именно скорость заселения излучательного состояния люминесцентного центра формирует фронт сцинтилляционного импульса (табл. 1).

Таблица 1

**Последовательность процессов и их характерные длительности
при взаимодействии неорганического кристаллического
сцинтиллятора с γ -квантами 511 кэВ**

Table 1

**The sequence of processes and their characteristic durations
in the interaction of an inorganic crystalline scintillator with 511 keV γ -quanta**

№ п/п	Фаза	Характерное время, пс	Ссылка
1	Фотопоглощение γ -кванта, потери энергии фотоэлектроном на ионизацию и термализация неравновесных носителей	0,1–1,0	[3]
2	Создание ансамбля возбужденных люминесцентных центров	0,1–100,0	[2]
3	Внутрицентровая релаксация и заселение излучательного состояния люминесцентного центра	0,5	[5]

Процессы 1 и 2 существенно зависят от свойств материала и механизма создания ансамбля возбужденных люминесцентных центров, их длительность варьируется в широких пределах и является предметом оптимизации материала для достижения наилучших эксплуатационных характеристик. Внутрицентровая релаксация, обуславливающая заселение излучательного состояния люминесцентного центра, в свою очередь, обусловлена природой люминесцентного центра. Для наиболее распространенного активаторного иона Ce^{3+} она составляет 0,5 пс [5], что объясняется развитостью электронных уровней иона, вдоль которых происходит релаксация за счет электрон-фононного взаимодействия. Для самоактивированных сцинтилляторов, где люминесцентными центрами являются оксианионные комплексы (как, например, в PbWO_4 [2]), обладающие развитой структурой электронных состояний, следует ожидать такого же порядка длительности внутрицентровой релаксации. Таким образом, внутрицентровая релаксация является тем фактором, который формирует предел скорости заселения излучательного состояния и, следовательно, предел точности постановки временной метки при регистрации аннигиляционных γ -квантов детектором на основе сцинтилляционного материала.

**Достижимая точность постановки временной метки
для различных типов неорганических сцинтилляторов**

Будем считать, что парциальная ошибка, вносимая электронной частью детектора, и парциальная ошибка вследствие транзита фотонов к окну фотодетектора пренебрежимо малы ($\ll 1$ пс), а размеры сцинтилляционного кристалла достаточно малы, что дает возможность пренебречь парциальной ошибкой, связанной с флуктуациями положения точки энерговыделения в кристалле. В качестве сцинтилляционных кристаллов рассмотрим три типа сцинтилляторов с параметрами затухания кинетики τ_d и выхода сцинтилляций, близкими к реально используемым кристаллам (табл. 2): 1 – материал, близкий к кристаллу $(\text{Lu}-\text{Y})_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ [6], широко используемому в производстве ПЭТ-сканеров; 2 – недавно разработанный кристаллический материал $(\text{Gd}-\text{Y})_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ [7], который имеет хорошую



перспективу для применения в целях регистрации нейтронов высоких энергий; 3 – PbWO_4 , являющийся последней версией широко используемого в физике высоких энергий материала с ускоренной кинетикой сцинтилляций [2]. При этом будем считать, что время нарастания τ_r сцинтилляций для всех кристаллов обусловлено внутрицентральной релаксацией 0,5 пс.

Таблица 2

Параметры сцинтилляционных
кристаллов для моделирования

Table 2

Parameters of scintillation crystals for modelling

Параметры	Материалы		
	1	2	3
τ_r , пс	0,5	0,5	0,5
τ_d , нс	39,0	53,0	0,8
Y , фот/МэВ	30 000	53 000	200

Примечание. фот/МэВ – фотонов на 1 МэВ.

Форма светового сцинтилляционного импульса и аппаратная форма отклика электронной части детектора будут описываться функциями

$$f(t) = \frac{\exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_d}\right) - \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_r}\right)}{\tau_d - \tau_r} \theta(t-t_0),$$

$$g(t) = \frac{1}{\sigma_t \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(t-\Delta_t)^2}{2\sigma_t^2}\right),$$

где t_0 – момент времени поглощения γ -кванта; $\theta(t-t_0)$ – функция Хевисайда.

Форма сцинтилляционного импульса после регистрации сигнала фотодетектором и обработки анализирующей электроникой может быть получена при помощи следующего выражения:

$$S(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau) g(t-\tau) d\tau =$$

$$= \frac{1}{2(\tau_d - \tau_r)} \left(e^{\frac{\sigma_t^2 + 2(-t+t_0+\Delta_t)\tau_d}{2\tau_d^2}} \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\sigma_t^2 + (-t+t_0+\Delta_t)\tau_d}{\sqrt{2}\sigma_t\tau_d}\right) \right) - \right.$$

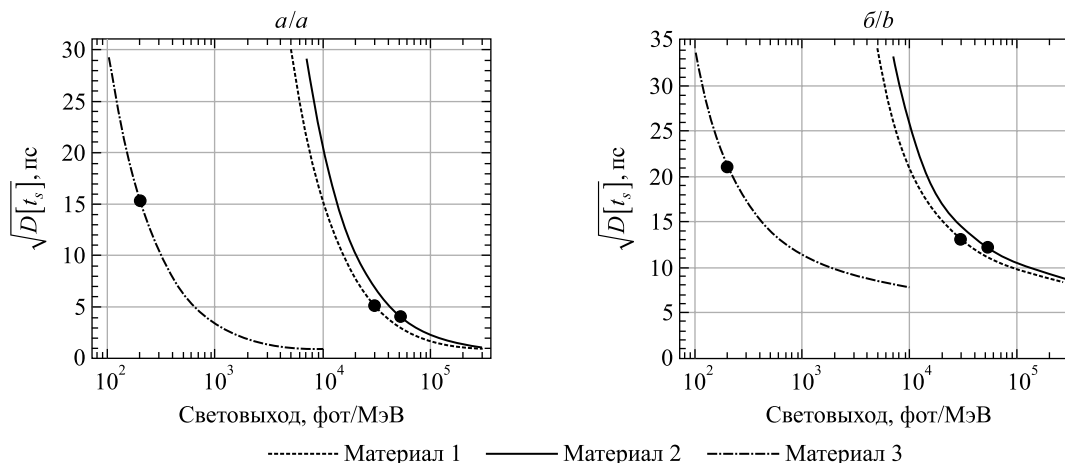
$$\left. - e^{\frac{\sigma_t^2 + 2(-t+t_0+\Delta_t)\tau_r}{2\tau_r^2}} \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\sigma_t^2 + (-t+t_0+\Delta_t)\tau_r}{\sqrt{2}\sigma_t\tau_r}\right) \right) \right), \quad (1)$$

где Δ_t – среднее время задержки электрического сигнала оптоэлектронной частью детектора, $\Delta_t \gg \sigma_t$. Используя выражение (1), можно получить плотность распределения временной метки регистрации события с порогом детектирования в 1 фотон:

$$p_s(t_s) = (1 - N(t))^\eta Y E_\gamma S(t),$$

где $N(t) = \int_{t_0}^t S(\tau) d\tau$ – интегрированный сигнал; η – квантовая эффективность фотодетектора; Y – световой выход кристалла; E_γ – энергия γ -кванта.

Точность постановки временной метки может быть рассчитана как корень квадратный из дисперсии ($\sqrt{D[t_s]}$) случайной величины t_s с плотностью распределения $p_s(t_s)$. Зависимость $\sqrt{D[t_s]}$ от светового выхода для трех материалов (см. табл. 1) при $\sigma_t = 1$ пс и $\sigma_t = 17$ пс и $\eta = 50\%$ представлена на рисунке.



Зависимость $\sqrt{D[t_s]}$ от световыхода для материалов с параметрами τ_r , τ_d , приведенными в табл. 1, от выхода сцинтилляций при $\sigma_i = 1$ пс (а) и $\sigma_i = 17$ пс (б) и $\eta = 50\%$.

Точки на каждой кривой соответствуют значению $\sqrt{D[t_s]}$ для световыхода из табл. 1 для данного кристалла

Dependence of $\sqrt{D[t_s]}$ on the light yield for materials with the parameters τ_r , τ_d , given in table 1, on the scintillation yield at $\sigma_i = 1$ ps (a) and $\sigma_i = 17$ ps (b) and $\eta = 50\%$. The dots on each curve indicate the $\sqrt{D[t_s]}$ value for the light output from table 1 for that crystal

Выводы

Полученные результаты позволяют сделать вывод о существенном влиянии выхода и кинетики сцинтилляций на предельное временное разрешение, получаемое с различными типами сцинтилляционных материалов. Рассмотрим два типа сцинтилляторов, имеющих характерное время затухания кинетики, большее (длинная кинетика) и меньшее (короткая кинетика), чем временной интервал между столкновениями в коллайдере.

Активированные сцинтилляторы, несмотря на относительно длинную кинетику сцинтилляций, могут обеспечивать высокое временное разрешение – менее 15 пс при современном уровне электроники. При дальнейшем совершенствовании электронной части детекторов и доведении σ_i до ~ 1 пс граничным значением является уровень 2 пс при выходе сцинтилляций не менее 100 000 фот/МэВ. Вместе с тем достигнутые к настоящему времени значения $\sigma_i \oplus \sigma_{sc}$, где σ_{sc} – ошибка, вносимая сцинтиллятором в точность постановки временной метки, немногим ниже 100 пс [8]. Таким образом, можно утверждать, что создание ансамбля возбужденных люминесцентных центров является основным процессом, ограничивающим временное разрешение детекторов, использующих такие материалы.

Для самоактивированных сцинтилляторов, наиболее часто применяемых в экспериментах на коллайдерах [9; 10], характерна короткая кинетика с быстрым временем высвечивания сцинтилляций – менее 10 нс. Укорочение времени кинетики сцинтилляций до значений в субнаносекундном диапазоне даже при небольшом выходе на уровне ~ 200 фот/МэВ делает достижимое временное разрешение всего лишь в 2–3 раза хуже, чем для детекторов на основе материалов, имеющих выход на 2 порядка выше. В самоактивированных сцинтилляторах создание ансамбля возбужденных люминесцентных центров определяется временем формирования поляронных состояний [2], локализующихся на оксианионных группах, образующих кристалл. Это почти исключает вклад диффузии в затягивание процесса создания ансамбля. В экспериментах на ускорителях существенным является радиационный фон, который формирует повышенный порог регистрации сцинтилляционных импульсов. По этой причине сокращение кинетики сцинтилляций для таких материалов, обуславливающее увеличение амплитуды импульса и, как следствие, быстрое прохождение уровня порога, обеспечит приемлемое временное разрешение перекрывающихся событий взаимодействия в пучках, сталкивающихся в области конечной длины.

В заключение следует отметить, что даже при выходе сцинтилляций ~ 1000 фот/МэВ самоактивированный сцинтиллятор из семейства вольфрамата свинца с временем высвечивания короче 1 нс дает лучшее временное разрешение, чем любой из существующих и потенциально возможных активированных сцинтилляторов. Такой сцинтиллятор обеспечит на годы вперед потребности экспериментальной работы на коллайдерах семейства FCC, которые планируется ввести в эксплуатацию в Европейской организации по ядерным исследованиям (ЦЕРН) после 2040 г.



Библиографические ссылки

1. Архипова АА, Чайка ВА, Громышева ОВ, редакторы. *Люминесценция и ее применение в народном хозяйстве. Сборник материалов II научно-практического семинара; 12 марта 2020 г.; Москва, Россия*. Москва: Курчатовский институт – ИРЕА; 2020. 64 с.
2. Lecoq P, Gektin A, Korzhik M. *Inorganic scintillators for detector systems: physical principles and crystal engineering*. 2nd edition. Cham: Springer; 2017. 408 p. DOI: 10.1007/978-3-319-45522-8.
3. Korzhik M, Tamulaitis G, Vasil'ev AN. *Physics of fast processes in scintillators*. Cham: Springer; 2020. 250 p. DOI: 10.1007/978-3-030-21966-6.
4. LHC Experiments Committee. Technical proposal for a MIP timing detector in the CMS experiment phase 2 upgrade: CERN-LHCC-2017-027/LHCC-P-009 [Internet]. Geneva: CERN; 2017 [cited 2020 November 5]. 98 p. Available from: <https://cds.cern.ch/record/2296612>. (Technical proposal).
5. Nargelas S, Dosovitskiy G, Korzhik M, Tamulaitis G. Role of inter- and intraconfigurational transitions of Pr^{3+} ion in nonequilibrium carrier relaxation in garnet-type scintillators. *Optical Materials*. 2021;111:110676. DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110676.
6. Gundacker S, Acerbi F, Auffray E, Feri A, Gola A, Nemallapudi MV, et al. State of the art timing in TOF-PET detectors with LuAG, GAGG and L(Y)SO scintillators of various sizes coupled to FBK-SiPMs. *Journal of Instrumentation*. 2016;11:P08008. DOI: 10.1088/1748-0221/11/08/P08008.
7. Korzhik M, Alenkov V, Buzanov O, Dosovitskiy G, Fedorov A, Kozlov D, et al. Engineering of a new single-crystal multi-ionic fast and high-light-yield scintillation material ($\text{Gd}_{0.5} - \text{Y}_{0.5}$) $_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$, Mg. *CrystEngComm*. 2020;22(14):2502–2506. DOI: 10.1039/D0CE00105H.
8. Lecoq P, Morel C, Prior JO, Visvikis D, Gundacker S, Auffray E, et al. Roadmap toward the 10 ps time-of-flight PET challenge. *Physics in Medicine and Biology*. 2020;65(21):21RM01. DOI: 10.1088/1361-6560/ab9500.
9. LHC Experiments Committee. The compact muon solenoid. Technical proposal: CERN-LHCC-94-38/LHCC-P-1 [Internet]. Geneva: CERN; 1994 [cited 2020 November 5]. 254 p. Available from: <http://cds.cern.ch/record/290969>. (LHC technical proposal; 1).
10. LHC Experiments Committee. ALICE. Technical proposal for A Large Ion Collider Experiment at the CERN LHC: CERN-LHCC-95-71/LHCC-P-3 [Internet]. Geneva: CERN; 1995 [cited 2020 November 5]. 237 p. Available from: <http://cds.cern.ch/record/293391>. (LHC technical proposal; 3).

References

1. Arkhipova AA, Chaika VA, Gromysheva OV, editors. *Lyuminestsentsiya i ee primeneniye v narodnom khozyaistve. Sbornik materialov II nauchno-prakticheskogo seminar; 12 marta 2020 g.; Moskva, Rossiya* [Luminescence and its application in the national economy. Proceedings of the 2nd scientific and practical seminar; 2020 March 12; Moscow, Russia]. Moscow: Kurchatovskii institute – IREA; 2020. 64 p. Russian.
2. Lecoq P, Gektin A, Korzhik M. *Inorganic scintillators for detector systems: physical principles and crystal engineering*. 2nd edition. Cham: Springer; 2017. 408 p. DOI: 10.1007/978-3-319-45522-8.
3. Korzhik M, Tamulaitis G, Vasil'ev AN. *Physics of fast processes in scintillators*. Cham: Springer; 2020. 250 p. DOI: 10.1007/978-3-030-21966-6.
4. LHC Experiments Committee. Technical proposal for a MIP timing detector in the CMS experiment phase 2 upgrade: CERN-LHCC-2017-027/LHCC-P-009 [Internet]. Geneva: CERN; 2017 [cited 2020 November 5]. 98 p. Available from: <https://cds.cern.ch/record/2296612>. (Technical proposal).
5. Nargelas S, Dosovitskiy G, Korzhik M, Tamulaitis G. Role of inter- and intraconfigurational transitions of Pr^{3+} ion in nonequilibrium carrier relaxation in garnet-type scintillators. *Optical Materials*. 2021;111:110676. DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110676.
6. Gundacker S, Acerbi F, Auffray E, Feri A, Gola A, Nemallapudi MV, et al. State of the art timing in TOF-PET detectors with LuAG, GAGG and L(Y)SO scintillators of various sizes coupled to FBK-SiPMs. *Journal of Instrumentation*. 2016;11:P08008. DOI: 10.1088/1748-0221/11/08/P08008.
7. Korzhik M, Alenkov V, Buzanov O, Dosovitskiy G, Fedorov A, Kozlov D, et al. Engineering of a new single-crystal multi-ionic fast and high-light-yield scintillation material ($\text{Gd}_{0.5} - \text{Y}_{0.5}$) $_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$, Mg. *CrystEngComm*. 2020;22(14):2502–2506. DOI: 10.1039/D0CE00105H.
8. Lecoq P, Morel C, Prior JO, Visvikis D, Gundacker S, Auffray E, et al. Roadmap toward the 10 ps time-of-flight PET challenge. *Physics in Medicine and Biology*. 2020;65(21):21RM01. DOI: 10.1088/1361-6560/ab9500.
9. LHC Experiments Committee. The compact muon solenoid. Technical proposal: CERN-LHCC-94-38/LHCC-P-1 [Internet]. Geneva: CERN; 1994 [cited 2020 November 5]. 254 p. Available from: <http://cds.cern.ch/record/290969>. (LHC technical proposal; 1).
10. LHC Experiments Committee. ALICE. Technical proposal for A Large Ion Collider Experiment at the CERN LHC: CERN-LHCC-95-71/LHCC-P-3 [Internet]. Geneva: CERN; 1995 [cited 2020 November 5]. 237 p. Available from: <http://cds.cern.ch/record/293391>. (LHC technical proposal; 3).

Получена 09.03.2021 / исправлена 07.04.2021 / принята 07.04.2021.
Received 09.03.2021 / revised 07.04.2021 / accepted 07.04.2021.

СОДЕРЖАНИЕ

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

<i>Маскевич А. А.</i> Флуоресцентные свойства анионного производного тиюфлавина Т.....	4
<i>Пицевич Г. А., Малевич А. Э., Лозицкий В. В., Сапешко В. В.</i> Торсионные состояния молекулы гидропероксида метила, рассчитанные с учетом ангармонической энергии нулевых колебаний....	15

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

<i>Шиманский В. И., Евдокимовс А., Черенда Н. Н., Асташинский В. М., Петрикова Е. А.</i> Структурно-фазовое состояние заэвтектического силуминового сплава Al – 20Si после воздействия компрессионными плазменными потоками	25
<i>Холмецкий А. Л., Ярман Т., Ярман О., Арик М.</i> Мёссбауэровские эксперименты во вращающейся системе и физическая интерпретация их результатов	34
<i>Шепелевич В. Г., Зерница Д. А.</i> Микроструктура быстрозатвердевшей фольги доэвтектического сплава Sn – 4,4 мас. % Zn	44

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

<i>Головчук В. И., Лукашевич М. Г.</i> Экстраординарный и планарный эффекты Холла в тонких пленках пермаллоя.....	53
<i>Мельников А. В., Шуба М. В.</i> Электромагнитные свойства композитной среды, образованной цепочками туннельно-связанных углеродных нанотрубок.....	61

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

<i>Шапочкина И. В., Савина А. Д., Зайцева Е. М., Розенбаум В. М., Иким М. И., Бугаев А. С.</i> Адиабатический броуновский мотор со ступенчатым потенциалом, возмущаемым дихотомным гармоническим сигналом	71
---	----

ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

<i>Гончаров В. К., Пузырев М. В., Ступакевич В. Ю., Шульган Н. И.</i> Пространственное распределение плотности ионного потока в лазерно-плазменном источнике для нанесения нанопокровов на подложки увеличенных размеров.....	81
---	----

ФИЗИКА И ТЕХНИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

<i>Кашуба А. И., Андриевский Б. В., Ильчук Г. А., Пясецкий М., Семкив И. В., Петрусь Р. Ю.</i> Оптические свойства тонкой пленки CdTe, полученной методом высокочастотного магнетронного распыления	88
---	----

ФИЗИКА ЯДРА И ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ

<i>Коржик М. В.</i> О пределе точности постановки временной метки при регистрации аннигиляционных γ -квантов сцинтилляционным детектором	96
---	----

CONTENTS

OPTICS AND SPECTROSCOPY

<i>Maskevich A. A.</i> Fluorescent properties anionic derivative of thioflavin T	4
<i>Pitsevich G. A., Malevich A. E., Lazicki U. V., Sapeska U. U.</i> The torsional states of methyl hydroperoxide molecule calculated using anharmonic zero point vibrational energy	15

CONDENSED STATE PHYSICS

<i>Shymanski V. I., Jevdokimovs A., Cherenda N. N., Astashynski V. M., Petrikova E. A.</i> Structure and phase composition of hypereutectic silumin alloy Al – 20Si after compression plasma flows impact	25
<i>Kholmetskii A. L., Yarman T., Yarman O., Arik M.</i> Mössbauer experiments in a rotating system and physical interpretation of their results.....	34
<i>Shepelevich V. G., Zernitsa D. A.</i> The microstructure of the rapidly solidified foil of the hypoeutectic alloy Sn – 4.4 wt. % Zn.....	44

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES

<i>Halauchuk V. I., Lukashevich M. G.</i> Extraordinary and planar Hall effects in thin permalloy films...	53
<i>Melnikau A. V., Shuba M. V.</i> Electromagnetic properties of a composite medium comprising chains of tunnel-coupled carbon nanotubes	61

THEORETICAL PHYSICS

<i>Shapochkina I. V., Savina N. D., Zaytseva E. M., Rozenbaum V. M., Ikim M. I., Bugaev A. S.</i> Adiabatic Brownian motor with a stepwise potential perturbed by a dichotomous harmonic signal	71
---	----

LASER PHYSICS

<i>Goncharov V. K., Puzyrev M. V., Stupakevich V. Yu., Shulhan N. I.</i> The spatial density distribution of the ion flux in the laser-plasma source for deposition of nanocoating on substrates of increased size	81
--	----

SEMICONDUCTOR PHYSICS AND ENGINEERING

<i>Kashuba A. I., Andriyevsky B. V., Ilchuk H. A., Piasecki M., Semkiv I. V., Petrus R. Yu.</i> Optical properties of CdTe thin film obtained by high-frequency magnetron sputtering method.....	88
--	----

ATOMIC NUCLEUS AND ELEMENTARY PARTICLE PHYSICS

<i>Korzhik M. V.</i> On the limit of the accuracy of time stamp at the detection of annihilation γ -quanta with a scintillation detector	96
---	----

Журнал включен Высшей аттестационной комиссией Республики Беларусь в Перечень научных изданий для опубликования результатов диссертационных исследований по техническим (экспериментальная и прикладная физика; микро- и нанoeлектроника) и физико-математическим наукам.

Журнал включен в библиографическую базу данных научных публикаций «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ).

**Журнал Белорусского
государственного университета. Физика.
№ 2. 2021**

Учредитель:
Белорусский государственный университет

Юридический адрес: пр. Независимости, 4,
220030, г. Минск.

Почтовый адрес: пр. Независимости, 4,
220030, г. Минск.

Тел. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.

E-mail: jphys@bsu.by

URL: <https://journals.bsu.by/index.php/physics>

«Журнал Белорусского государственного университета. Физика» издается с января 1969 г. До 2017 г. выходил под названием «Вестник БГУ. Серия 1, Физика. Математика. Информатика» (ISSN 1561-834X).

Редакторы *О. А. Семенец, М. А. Подголина*
Технический редактор *В. В. Пишкова*
Корректор *Л. А. Меркуль*

Подписано в печать 31.05.2021.
Тираж 110 экз. Заказ 236.

Республиканское унитарное предприятие
«Информационно-вычислительный центр
Министерства финансов Республики Беларусь».
ЛП № 02330/89 от 03.03.2014.
Ул. Кальварийская, 17, 220004, г. Минск.

© БГУ, 2021

**Journal
of the Belarusian State University. Physics.
No. 2. 2021**

Founder:
Belarusian State University

Registered address: 4 Niezaliežnasci Ave.,
Minsk 220030.

Correspondence address: 4 Niezaliežnasci Ave.,
Minsk 220030.

Tel. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.

E-mail: jphys@bsu.by

URL: <https://journals.bsu.by/index.php/physics>

«Journal of the Belarusian State University. Physics»
published since January, 1969.
Until 2017 named «Vestnik BGU.
Seriya 1, Fizika. Matematika. Informatika»
(ISSN 1561-834X).

Editors *O. A. Semenets, M. A. Podgolina*
Technical editor *V. V. Pishkova*
Proofreader *L. A. Merkul'*

Signed print 31.05.2021.
Edition 110 copies. Order number 236.

Republican Unitary Enterprise
«Informatsionno-vychislitel'nyi tsentr
Ministerstva finansov Respubliki Belarus'».
License for publishing No. 02330/89, 3 March 2014.
17 Kal'varyjskaja Str., Minsk 220004.

© BSU, 2021