Министерство образования и науки Российской Федерации

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики

НАНОСИСТЕМЫ: ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА

2012, том 3, № 4

Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics 2012, volume 3(4)



НАНОСИСТЕМЫ: ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Председатель – чл.-корр. РАН В.Н. Васильев (НИУ ИТМО, С.-Петербург), академик РАН В.М. Иевлев (ВГУ, Воронеж), академик РАН А.И. Русанов (СПбГУ, С.-Петербург), академик РАН Ю.Д. Третьяков (МГУ, Москва)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор – академик РАН Н.Ф. Морозов (СПбГУ, С.-Петербург) Зам. главного редактора – д.ф.-м.н., проф. И.Ю. Попов (НИУ ИТМО, С.-Петербург) Зам. главного редактора по направлениям:

Физика – д.ф.-м.н., проф. В.М. Уздин (СПбГУ, С.-Петербург),

Химия – чл.-корр. РАН В.В. Гусаров (СПбГТИ (ТУ), С.-Петербург),

Механика - д.ф.-м.н., проф. А.К. Беляев (ИПМаш РАН, С.-Петербург),

Математика - д.ф.-м.н., проф. И.Ю. Попов (НИУ ИТМО, С.-Петербург).

Члены редколлегии:

академик РАН В.Н. Пармон (*НГУ, Новосибирск*); чл.-корр. РАН Е.А. Гудилин (*МГУ, Москва*); чл.-корр. РАН Д.А. Индейцев (*ИПМаш РАН, С.-Петербург*); чл.-корр. РАН П.С. Копьев (*ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН, С.-Петербург*); чл.-корр. РАН И.В. Мелихов (*МГУ, Москва*); д.ф.-м.н., проф. В.Г. Беспалов (*НИУ ИТМО, С.-Петербург*); д.ф.-м.н., проф. А.Я. Вуль (*ФТИ РАН, С.-Петербург*); д.ф.-м.н., проф. А.О. Голубок (*НИУ ИТМО, С.-Петербург*); д.х.н., проф. А.Л. Ивановский (*ИХТТ УрО РАН и УрГУ, Екатеринбург*); д.ф.-м.н., проф. С.А. Козлов (*НИУ ИТМО, С.-Петербург*); д.ф.-м.н., проф. С.А. Козлов (*НИУ ИТМО, С.-Петербург*); д.ф.-м.н., проф. К.Б. Кудасов (*ВНИИЭФ, Саров*); д.ф.-м.н., проф. С.Е. Кулькова (*ИФПиМ СО РАН, Томск*); д.ф.-м.н., проф. В.А. Маргулис (*Морд. ГУ, Саранск*); д.ф.-м.н., проф. Б.С. Павлов (*СПбГУ и Оклендский университет, Новая Зеландия*); д.ф.м.н., проф. В.П. Романов (*СПбГУ, С.-Петербург*); д.ф.-м.н., проф. В.Я. Рудяк (*НГАСУ, Новосибирск*); д.х.н., проф. В.М. Таланов (*ЮРГТУ, Новочеркасск*); д.ф.-м.н., с.н.с. А.В. Чижов (*ОИЯИ, Дубна*); к.х.н., доц. О.В. Альмяшева (*СПбГЭТУ «ЛЭТИ», С.-Петербург*); к.ф.-м.н., доц. С.А. Чивилихин (*НИУ ИТМО, С.-Петербург*); д.ф.-м.н., ор. С.А. Чивилихин (*НИУ ИТМО, С.-Петербург*); д.ф.-м.н., проф. В.Я. Рудяк (*НГАСУ, Новосибирск*); д.х.н., проф. В.М. Таланов (*ЮРГТУ, Новочеркасск*); д.ф.-м.н., с.н.с. А.В. Чижов (*ОИЯИ, Дубна*); к.х.н., доц. О.В. Альмяшева (*СПбГЭТУ «ЛЭТИ», С.-Петербург*); к.ф.-м.н., доц. С.А. Чивилихин (*НИУ ИТМО, С.-Петербург*).

Иностранные члены редколлегии:

чл.-корр. НАН Украины А.В. Рагуля; д.ф.-м.н., проф. В.М. Адамян (Одесский национальный университет, Одесса, Украина); PhD, проф. А.А. Киселев (Университет Висконсина, США); проф. Х. Нейдхардт (Институт прикладного анализа и стохастики имени Вейерштрасса, Берлин, Германия); PhD, проф. К. Панкрашкин (Университет Париж-Юг, Орсэ, Франция).

Редакторы:

к.т.н., доц. И.В. Блинова; к.ф.-м.н., доц. М.А. Скрябин; к.ф.-м.н., доц. Е.С. Трифанова (НИУ ИТМО, С.-Петербург).

Адрес: НИУ ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, комн. 311. **Телефон:** (812)232-67-65.

Электронная версия журнала размещена на сайте: http://nanojournal.ifmo.ru/ E-mail: popov@mail.ifmo.ru



NANOSYSTEMS: *PHYSICS, CHEMISTRY, MATHEMATICS*

EDITORIAL COUNCIL

Corresponding member of RAS V.N. Vasiliev (*St. Petersburg*), Academician A.I. Rusanov (*St. Petersburg*), Academician Yu.D. Tret'yakov (*Moscow*), Academician V.M Ievlev. (*Voronezh*)

EDITORIAL BOARD

Editor-in-Chief – academician N.F. Morozov (*St. Petersburg*) Vice Editor-in-Chief – I.Yu. Popov (*St. Petersburg*) Section Co-Editors: Physics – V.M. Uzdin (*St. Petersburg*), Chemistry – Corresponding member of RAS V.V. Gusarov (*St. Petersburg*), Mechanics – A.K. Belyaev (*St. Petersburg*), Mathematics – I.Yu. Popov (*St. Petersburg*). Members:

Academician V.N. Parmon (Novosibirsk); Corresponding member of RAS E.A. Gudilin (Moscow); Corresponding member of RAS D.A. Indeitsev (St. Petersburg); Corresponding member of RAS P.S. Kop'ev (St. Petersburg); Corresponding member of RAS I.V. Melikhov (Moscow): Corresponding member of NAN of Ukraine A.V. Ragulya; V.M. Adamyan (St. Petersburg): (Odessa): O.V. Al'myasheva (St. *Petersburg*); V.G. Bespalov S.A. Chivilikhin (St. Petersburg); A.V. Chizhov (Dubna); A.O. Golubok (St. Petersburg); A.L. Ivanovskii (Ekaterinburg); A.A. Kiselev (Wisconsin); S.A. Kozlov (St. Petersburg); Yu.B. Kudasov (Sarov); S.E. Kul'kova (Tomsk); V.A. Margulis (Saransk); G.P. Miroshnichenko (St. Petersburg); H. Neidhardt (Berlin); K. Pankrashkin (Paris); B.S. Pavlov (St. Petersburg and Auckland); V.P. Romanov (St. Petersburg); V.Ya. Rudyak (Novosibirsk); V.M. Talanov (Novocherkassk); A.Ya. Vul' (St. Petersburg). **Editors:**

I.V. Blinova; M.A. Skryabin; E.S. Trifanova (St. Petersburg).

Address: SPbNRU ITMO, 197101, St. Petersburg, Kronverkskiy pr., 49, room 311 Phone: (812)232-67-65 Journal site: http://nanojournal.ifmo.ru/ E-mail: popov@mail.ifmo.ru

Aim and scope

The scope of the journal includes all areas of nano-sciences. Papers devoted to basic problems of physics, chemistry and mathematics inspired by nanosystems investigations are welcomed. Both theoretical and experimental works concerning to properties and behavior of nanosystems, problems of its creation and application, mathematical methods of nanosystem studies are considered.

The journal publishes scientific reviews (up to 30 journal pages), research papers (up to 15 pages) and letters (up to 5 pages). All manuscripts are reviewed. Authors are informed about the referee opinion and the Editorial decision.

Содержание / Content

От редакции НФХМ / From Editorial Board of NPCM	6
<u> MATEMATИKA</u> / <u>MATHEMATICS</u>	
А.А. Бойцев, И.Ю. Попов, О.В. Соколов Гамильтониан с точечными потенциалами и бесконечным числом собственных значений A.A.Boitsev, I.Yu.Popov, O.V.Sokolov Hamiltonian with zero-range potentials having infinite number of eigenvalues	9
<u>ФИЗИКА</u> / <u>PHYSICS</u>	
Д.Н. Вавулин, А.В. Альфимов, Е.М. Арысланова, А.В. Пантелеев, С.А. Чивилихин Исследование размеров нанонеоднородностей в рассеивающих и поглощающих средах D.N. Vavulin, A.V. Alfimov, E.M. Aryslanova, A.V. Panteleev, S.A. Chivilikhin	20
Investigation of nanoinhomogeneities in scattering and absorbing media	20
И.Ф. Мелихов, С.А. Чивилихин Малые колебания нанослоя на начальном этапе скручивания наносвитка I.F. Melikhov, S.A. Chivilikhin The small nanolayer's oscillations at the first steps of curving nanoroll	28
ГП Мирошниченко	
Линейные оптические квантовые вычисления G.P. Miroshnichenko	
Linear optical quantum computing	36
С.А. Чивилихин Релаксация малых возмущений плоской поверхности высоковязкой жидкости S.A. Chivilikhin	
Relaxation of small perturbations of highviscous liquids planar surface	54
<u>ХИМИЯ</u> / <u>CHEMISTRY</u>	
C.B. Балахонов, В.К. Иванов, А.Е. Баранчиков, Б.Р. Чурагулов Сравнительный анализ физико-химических свойств наноматериалов на основе оксидов ванадия, получаемых гидротермальным и гидротермально-микроволновым методами S.V. Balakhonov, V.K. Ivanov, A.E. Barantchikov, B.R. Churagulov Differences in physical and chemical properties of vanadium oxide nanomaterials synthesized by hydrothermal and microwave-hydrothermal methods	66
А.К. Василевская, О.В. Альмяшева Особенности фазообразования в системе ZrO ₂ -TiO ₂ в гидротермальных условия	AX
A.K. Vasilevskaya, O.V. Almjasheva Features of phase formation in the ZrO ₂ -TiO ₂ system under hydrothermal conditions	75

В.В. Иванов, В.М. Таланов, В.В. Гусаров	
Символьное описание структурных типов кристаллов	
V.V. Ivanov, V.M. Talanov, V.V. Gusarov	
Symbolical Description of Structural Types of Crystals	82
С.А. Кириллова, А.В. Смирнов, Б.А. Федоров, А.А. Красилин, А.Н. Бугров,	
К.1. Гаресв, И.Е. Грачева, Б.И. Альмяшев	
морфология и размерные параметры нанокристаллов оемита,	
S.A. Kirillova, A.V. Smirnov, B.A. Fedorov, A.A. Krasilin, A.N. Bugrov, K.G. Gareev, I.E. Gracheva, V.I. Almjashev	
Morphology and dimensional parameters of boehmite nanocrystals	
obtained under hydrothermal conditions	101
А. А. Комлев, С. Илхан	
Формирование наночастиц железо-магниевой шпинели	
при дегидратации соосажденных гидроксидов магния и железа A. A. Komlev, S. Ilhan	
Formation of Iron-magnesium nanoparticles under dehydration of coprecipitated	
magnesium and iron hydroxides	114
А.А.Муковнин, В.М.Таланов	
Феноменологическая теория распада тетракритической точки	
фазовой диаграммы А.А. Mukovnin, V.M. Talanov	
The phenomenological theory of the collapse tetracritical point of the phase diagram	122
Информация и правила для авторов	134
Summaries	137

ОТ РЕДАКЦИИ НФХМ / FROM EDITORIAL BOARD OF NPCM



Российская химическая наука, коллективы Московского государственного университета и Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН понесли тяжелую утрату. 11 августа 2012 г. после тяжелой продолжительной болезни скончался выдающийся ученый в области неорганической химии и неорганического блестящий организатор материаловедения, науки, основатель И бессменный руководитель Факультета наук о материалах МГУ, заведующий кафедрой неорганической химии химического факультета МГУ, заведующий лабораторией химической синергетики ИОНХ РАН, член бюро Отделения химии и наук о материалах РАН, председатель Научного Совета по наноматериалам при Президиуме РАН, заслуженный профессор Московского университета, лауреат Демидовской премии в области химии, Государственной премии РФ в области науки, премии и золотой медали имени Н.С. Курнакова РАН, премии (дважды) Правительства РФ в области образования, юбилейной премии МГУ – РАН за выдающиеся достижения в области образования, кавалер ордена «За заслуги перед Отечеством» IV степени, ордена Почета, член редакционного совета журнала «Наносистемы: физика, химия, математика», академик Юрий Дмитриевич Третьяков.

Ю.Д. Третьяков родился 4 октября 1931 года в Ростове-на-Дону. Окончил Ростовский Государственный университет в 1954 г. и в этом же году поступил в аспирантуру Химического факультета МГУ. С этого момента его педагогическая, научная и организационная деятельность была неразрывно связанной с Химическим факультетом. В 1958 г. он защищает кандидатскую, а в 1965 г. – докторскую диссертации. В 1984 г. Ю.Д. Третьяков был избран членом-корреспондентом АН СССР, а в 1987 – действительным членом АН СССР. В 1988 г. Ю.Д. Третьяков был избран заведующим кафедрой неорганической химии Химического факультета МГУ и назначен заведующим лабораторией неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН в 1994 г. им была создана лаборатория химической синергетики.

Ю.Д. Третьяков – автор свыше 600 научных трудов, в т.ч. монографий, научных обзоров, учебных пособий и учебников, патентов и авторских свидетельств. Научная деятельность Ю.Д. Третьякова была направлена на развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания функциональных материалов, включая новые типы наноматериалов и нанокомпозитов, биоматериалов, твердых электролитов, магнитных полупроводников, высокотемпературных сверхпроводников. Ю.Д. Третьяковым с сотрудниками был выполнен ряд работ, во многом определивших дальнейшее развитие термодинамики и кинетики твёрдофазных реакций. Ему принадлежит приоритет в создании научных основ криохимической технологии твердофазных материалов. В 1987 г. Ю.Д. Третьяков возглавил исследования по химии и технологии ВТСП, проводившиеся в рамках Государственной программы по высокотемпературной сверхпроводимости. Его научные интересы в последнее время были также связаны с изучением эволюционной природы твердофазных реакций и превращений, процессов самоорганизации в неравновесных физико-химических системах, с изучением химической синергетики и использования подходов нелинейной динамики при создании новых поколений материалов и технологий.



Юрий Дмитриевич Третьяков вел активную педагогическую деятельность, читал лекции для студентов Химического факультета и Факультета наук о материалах МГУ по курсам «Неорганическая химия» и «Введение в материаловедение», спецкурсу «Инженерия функциональных материалов». Под руководством Ю.Д. Третьякова было защищено свыше 80 кандидатских и докторских диссертаций, издано более 10 учебнометодических пособий и учебников по неорганической химии и неорганическому материаловедению. В 2010 году Ю.Д. Третьяков способствовал возрождению традиции чтения публичных лекций на Химическом факультете.

К одним из наиболее значимых достижений Ю.Д. Третьякова, безусловно, относится создание им в 1991 году нового междисциплинарного подразделения МГУ – Высшего колледжа наук о материалах, впоследствии преобразованного в Факультет наук о материалах. Это подразделение, основанное на базе классических химического, физического и механико-математического факультетов, выпускает высоколассных материаловедов-исследователей с фундаментальной университетской подготовкой.

Научно-организационная деятельность Юрия Дмитриевича включала работу в Диссертационных советах, Учёных Советах МГУ, ИОНХ РАН, ИФХЭ РАН, ИМЕТ РАН. Он являлся редактором и членом редколлегий российских и зарубежных научных журналов, среди которых «Журнал неорганической химии», «Неорганические материалы», «Материаловедение», «Успехи химии», «Journal of Solid State Chemistry», «Ceramics International», членом общественного экспертного совета при Председателях Государственной Думы и Федерального собрания РФ, членом Европейской академии наук, Международной академии керамики, Международной академии наук Высшей школы и ряда других зарубежных и международных академий. Ю.Д. Третьяков – основатель Российского общества материаловедов, первый президент и почетный член Нанотехнологического общества России. При активном участии Ю.Д. Третьякова проводились ежегодные научные конкурсы среди студентов и молодых ученых на премии имени В.И. Спицына, А.В. Новоселовой, В.А. Легасова и Н.Н. Олейникова.

Редакция журнала «Наносистемы: физика, химия, математика» выражает искреннее соболезнование родным и близким Юрия Дмитриевича. Светлая память о нем надолго сохранится в наших сердцах.

УДК 517.968

ГАМИЛЬТОНИАН С ТОЧЕЧНЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ И БЕСКОНЕЧНЫМ ЧИСЛОМ СОБСТВЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ

А.А.Бойцев, И.Ю. Попов, О.В. Соколов

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

popov1955@gmail.com

PACS 02.30.Tb, 42.25.Fx

Построена бесконечная цепочка потенциалов нулевого радиуса, дающая гамильтониан с бесконечным числом собственных значений ниже границы непрерывного спектра. Модель основана на теории самосопряженных расширений симметрических операторов.

Ключевые слова: теория расширения операторов, сингулярные возмущения, точечный спектр.

1. Введение

Вопрос о существовании бесконечного количества различных собственных значений оператора Шредингера возникает в ряде физических задач. В частности, в трехчастичной задаче это явление известно как эффект Ефимова [1], [2], [3], [4], который можно рассматривать как некоторую патологию трехчастичной системы. Другой пример был продемонстрирован Чапликом и Магариллом [5], которые обнаружили интересный факт, что гамильтониан Рашбы, возмиущенный короткодействующими отрицательными потенциалами с вращательной симметрией, имеет бесконечное число собственных значений ниже границы непрерывного спектра. Более общий класс спин-орбитальных гамильтонианов с подобным свойством, включающий в себя и предыдущий, был построен и строго математически исследован в [6]. Авторы использовали минимаксимальный признак в духе работы [7]. В настоящей статье мы строим другой пример оператора Шредингера, имеющий бесконечно много различных собственных значений ниже границы непрерывного спектра. А именно, мы строим специальным образом выбранную бесконечную цепочку потенциалов нулевого радиуса, дающую нам оператор Шредингера с требуемым свойством. Благодаря явной решаемости модели точечных потенциалов спектральное уравнение для оператора выписывается явно, что существенно упрощает спектральный анализ. Точечное взаимодействие вводится обычным образом [8], [9] на базе теории самосопряженных расширений симметрических операторов (этот подход восходит к классической работе Березина и Фаддеева [10]. Данный метод широко используется для описания различных квантовых и классических систем (см., например, [11], [12], [13]).

Опишем кратко конструкцию модели. Схема введения потенциала нулевого радиуса (в \mathbb{R}^3) такова. Исходным является самосопряженный оператор Лапласа в $L_2(\mathbb{R}^3)$. Сначала данный оператор сужается на множество гладких функций, обращающихся в нуль в точке x_0 . Полученный оператор является лишь симметрическим, но не самосопряженным. Его индексы дефекта (1, 1). Он имеет самосопряженные расширения, которые являются сужениями сопряженного оператора к данному симметричному. Для построения самосопряженного расширять непосредственно исходный оператор, а сужать

сопряженный. Элементы из области определения сопряженного оператора имеют вид

$$\psi(x) = \psi_0(x) + b + a \frac{1}{4\pi |x - x_0|}.$$

Здесь ψ_0 — элемент из области определения исходного симметрического оператора ($\psi_0(x_0) = 0$). Построение искомого самосопряженного расширения сводится к сужению данной области определения на множество функций, у которых коэффициенты a и b линейно связаны (пропорциональны).

Опишем теперь более подробно модель цепочки из n потенциалов нулевого радиуса в \mathbb{R}^3 в точках x_m . Сначала сужаем оператор Лапласа на множество гладких функций, зануляющихся в точках x_m . Получаем симметрический оператор с индексами дефекта (n, n). Элемент из области определения сопряженного оператора имеет вид ([14]):

$$\psi(x) = \psi_0(x) + \sum_{m=1}^n \tilde{a}_m \cdot \frac{e^{-ik_0|x - x_m|}}{4\pi |x - x_m|},\tag{1}$$

где ψ_0 принадлежит области определения расширения по Фридрихсу исходного симметрического оператора, \tilde{a}_m — некоторые константы, $k_0 = \sqrt{\lambda_0}$, λ_0 — регулярное значение спектрального параметра (мы выбираем вещественное отрицательное значение λ_0 , $\Im k_0 > 0$). Пусть $\psi_0(x_m) = b_m, m = 1, 2...n$. Для нашей цели не требуется описывать все возможные самосопряженные расширения. Мы выберем только одно, определяемое следующим соотношением между n—векторами:

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \alpha_n \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \tilde{a}_1 \\ \tilde{a}_2 \\ \tilde{a}_3 \\ \vdots \\ \tilde{a}_n \end{pmatrix}$$
(2)

Здесь матрица, параметризующая расширение, выбрана в диагональной форме, $\alpha_j, j = 1, ...n, -$ некоторые вещественные параметры, физический смысл которых – интенсивности соответствующих потенциалов.

Основной результат данной статьи приведен в следующей теореме.

Теорема. Оператор Лапласа в $L_2(\mathbb{R}^3)$, возмущенный цепочкой потенциалов нулевого радиуса в точках $(0,0,0), ...(x_m,0,0), ...,$

$$x_1 = (0, 0, 0)$$
 $x_m = x_{m-1} + (m^m \cdot 2^{2m^2}, 0, 0), m = 2, 3, ...,$

с интенсивностями, соответственно, α_m ,

$$\alpha_m = \frac{1}{2^m} + \frac{1}{4\pi} - \frac{ik_0}{4\pi}$$

имеет бесконечное число собственных значений ниже границы непрерывного спектра.

2. Доказательство теоремы

Наша цель — построить бесконечную цепочку, приводящую к наличию бесконечного набора собственных значений. Для этого мы рассмотрим предельный переход $(n \to \infty)$ и осуществим специальный выбор положений потенциалов x_m и их интенсивностей α_m . Будем строить цепочку, последовательно добавляя новые центры и следя за положениями «старых» и появляющихся «новых» собственных значений (добавление нового потенциала приводит к появлению нового собственного значения и сдвигу старых). Положения и интенсивности добавляемых потенциалов выбираем так, чтобы избежать «склеивания» собственных значений. Требуемый гамильтониан с бесконечной цепочкой потенциалов получается как сильный резольвентный предел построенной последовательности операторов. Доказательство теоремы естественным образом распадается на несколько частей.

Часть 1

Выберем следующие положения центров:

$$x_1 = (0, 0, 0)$$
 $x_m = x_{m-1} + (m^m \cdot 2^{2m^2}, 0, 0), m = 2, 3, ...,$

В соответствии с описанием области определения оператора, данной выше, ищем собственную функцию, отвечающую собственному значению λ в виде:

$$\sum_{m=1}^{n} a_m \cdot \frac{e^{-ik|x-x_m|}}{4\pi |x-x_m|},\tag{3}$$

 $k = \sqrt{\lambda}$. Определим параметры \tilde{a}_m, b_m из определения (1). Благодаря тому, что сингулярности у $\frac{e^{-ik|x-x_m|}}{4\pi |x-x_m|}$ и $\frac{e^{-ik_0|x-x_m|}}{4\pi |x-x_m|}$ одинаковы, находим $\tilde{a}_m = a_m$. Для получения коэффициента $e^{-ik_0|x-x_m|}$

 b_m следует вычесть сингулярный член $\frac{e^{-ik_0|x-x_m|}}{4\pi |x-x_m|}$. Выражение для b_m получается таким:

$$\begin{cases} b_{1} = a_{1} \frac{i(k-k_{0})+1}{4\pi} + a_{2} \frac{e^{-ik|x_{1}-x_{2}|}}{4\pi |x_{1}-x_{2}|} + a_{3} \frac{e^{-ik|x_{1}-x_{3}|}}{4\pi |x_{1}-x_{3}|} + \dots + a_{n} \frac{e^{-ik|x_{1}-x_{n}|}}{4\pi |x_{1}-x_{n}|} \\ b_{2} = a_{1} \frac{e^{-ik|x_{1}-x_{2}|}}{4\pi |x_{1}-x_{2}|} + a_{2} \frac{i(k-k_{0})+1}{4\pi} + a_{3} \frac{e^{-ik|x_{2}-x_{3}|}}{4\pi |x_{2}-x_{3}|} + \dots + a_{n} \frac{e^{-ik|x_{2}-x_{n}|}}{4\pi |x_{2}-x_{n}|} \\ b_{3} = a_{1} \frac{e^{-ik|x_{1}-x_{3}|}}{4\pi |x_{1}-x_{3}|} + a_{2} \frac{e^{-ik|x_{2}-x_{3}|}}{4\pi |x_{2}-x_{3}|} + a_{3} \frac{i(k-k_{0})+1}{4\pi} + \dots + a_{n} \frac{e^{-ik|x_{3}-x_{n}|}}{4\pi |x_{3}-x_{n}|} \\ \vdots \\ b_{n} = a_{1} \frac{e^{-ik|x_{1}-x_{n}|}}{4\pi |x_{1}-x_{n}|} + a_{2} \frac{e^{-ik|x_{2}-x_{n}|}}{4\pi |x_{2}-x_{n}|} + a_{3} \frac{e^{-ik|x_{3}-x_{n}|}}{4\pi |x_{3}-x_{n}|} + \dots + a_{n} \frac{i(k-k_{0})+1}{4\pi} \end{cases}$$
(4)

Введем обозначения

$$t = \frac{ik}{4\pi} \qquad t \in \mathbb{R}, \ t > 0 \tag{5}$$

$$\Delta e_{i,j} = \frac{e^{-4\pi t |x_i - x_j|}}{4\pi |x_i - x_j|}.$$
(6)

учитывая (5), (6) приводим систему (4) к форме

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t + \frac{1}{4\pi} & \Delta e_{1,2} & \Delta e_{1,3} & \dots & \Delta e_{1,n} \\ \Delta e_{1,2} & t + \frac{1}{4\pi} & \Delta e_{2,3} & \dots & \Delta e_{2,n} \\ \Delta e_{1,3} & \Delta e_{2,3} & t + \frac{1}{4\pi} & \dots & \Delta e_{3,n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta e_{1,n} & \Delta e_{2,n} & \Delta e_{3,n} & \dots & t + \frac{1}{4\pi} \end{pmatrix} . \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} .$$
(7)

В соответствии с выбором расширения (2) имеем

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \alpha_n \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix}.$$

$$(8)$$

Выберем параметры расширений (интенсивности потенциалов α_j) специальным образом

$$\alpha_j = \frac{1}{2^j} + \frac{1}{4\pi} - \frac{ik_0}{4\pi}$$

Вычитая (8) из (7), получаем

$$\begin{pmatrix} t - \beta_1 & \Delta e_{1,2} & \Delta e_{1,3} & \dots & \Delta e_{1,n} \\ \Delta e_{1,2} & t - \beta_2 & \Delta e_{2,3} & \dots & \Delta e_{2,n} \\ \Delta e_{1,3} & \Delta e_{2,3} & t - \beta_3 & \dots & \Delta e_{3,n} \\ \dots & & & & \\ \Delta e_{1,n} & \Delta e_{2,n} & \Delta e_{3,n} & \dots & t - \beta_n \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ \dots \\ a_n \end{pmatrix} = 0,$$
(9)

где $\beta_j = \frac{1}{2^j}$.

Эта система уравнений имеет нетривиальное решение тогда и только тогда, когда

$$\begin{aligned} t - \beta_1 & \Delta e_{1,2} & \Delta e_{1,3} & \dots & \Delta e_{1,n} \\ \Delta e_{1,2} & t - \beta_2 & \Delta e_{2,3} & \dots & \Delta e_{2,n} \\ \Delta e_{1,3} & \Delta e_{2,3} & t - \beta_3 & \dots & \Delta e_{3,n} \\ \dots & & & \\ \Delta e_{1,n} & \Delta e_{2,n} & \Delta e_{3,n} & \dots & t - \beta_n \end{aligned} = 0$$

$$(10)$$

Это уравнение (10) имеет не более, чем n корней.

Часть 2

Далее будем предполагать, что $t \in (0; 1)$. Введем обозначение

$$\widetilde{f}_{n}(t) = \begin{vmatrix} t - \beta_{1} & \Delta e_{1,2} & \Delta e_{1,3} & \dots & \Delta e_{1,n} \\ \Delta e_{1,2} & t - \beta_{2} & \Delta e_{2,3} & \dots & \Delta e_{2,n} \\ \Delta e_{1,3} & \Delta e_{2,3} & t - \beta_{3} & \dots & \Delta e_{3,n} \\ \dots & & & \\ \Delta e_{1,n} & \Delta e_{2,n} & \Delta e_{3,n} & \dots & t - \beta_{n} \end{vmatrix}$$
(11)

Раскладывая определитель по последнему столбцу, получаем

$$\widetilde{f}_n(t) = \widetilde{f}_{n-1}(t) \cdot (t - \beta_n) + \epsilon_n(t)$$
(12)

где

$$\epsilon_{n}(t) = (-1)^{n+1} \cdot \left(\Delta e_{1,n} \begin{vmatrix} \Delta e_{1,2} & t - \beta_{2} & \Delta e_{2,3} & \dots & \Delta e_{2,n-1} \\ \Delta e_{1,3} & \Delta e_{2,3} & t - \beta_{3} & \dots & \Delta e_{3,n-1} \\ \dots & & & \\ \Delta e_{1,n} & \Delta e_{2,n} & \Delta e_{3,n} & \dots & \Delta e_{n-1,n} \end{vmatrix} - \\ - \Delta e_{2,n} \begin{vmatrix} t - \beta_{1} & \Delta e_{1,2} & \Delta e_{1,3} & \dots & \Delta e_{1,n-1} \\ \Delta e_{1,3} & \Delta e_{2,3} & t - \beta_{3} & \dots & \Delta e_{3,n-1} \\ \dots & & \\ \Delta e_{1,n} & \Delta e_{2,n} & \Delta e_{3,n} & \dots & \Delta e_{n-1,n} \end{vmatrix} + \\ + \dots \pm \Delta e_{n-1,n} \begin{vmatrix} t - \beta_{1} & \Delta e_{1,2} & \Delta e_{1,3} & \dots & \Delta e_{1,n-1} \\ \Delta e_{1,2} & t - \beta_{2} & \Delta e_{2,3} & \dots & \Delta e_{2,n-1} \\ \Delta e_{1,3} & \Delta e_{2,3} & t - \beta_{3} & \dots & \Delta e_{2,n-1} \\ \Delta e_{1,3} & \Delta e_{2,3} & t - \beta_{3} & \dots & \Delta e_{3,n-1} \\ \dots & & & \\ \Delta e_{1,n} & \Delta e_{2,n} & \Delta e_{3,n} & \dots & \Delta e_{n-1,n} \end{vmatrix} \right)$$
(13)

Из (6) следует, что если $|x_i-x_j|\geqslant |x_k-x_l|$, то $\Delta e_{i,j}\leqslant \Delta e_{k,l}$. Следовательно,

$$\Delta e_{k,n} \leqslant \Delta e_{n-1,n}, \qquad k = 1, \dots n-1 \tag{14}$$

$$\Delta e_{i,j} \leqslant \Delta e_{1,2} \leqslant 1 \tag{15}$$

для всех $i, j, \qquad i \neq j$

Напомним, что мы рассматриваем 0 < t < 1.Более того, известно, что $\beta_k > 0$, тогда

 $t - \beta_k \leqslant 1 \qquad k = 1..n - 1 \tag{16}$

В соответствии с неравенством Адамара абсолютная величина определителя оценивается сверху произведением длин соответствующих векторов:

$$\begin{aligned} |\epsilon_n(t)| &\leq \Delta e_{n-1,n} \sum_{i=1}^{n-1} \prod_{j=1}^{n-1} \sqrt{\underbrace{\frac{1^2 + 1^2 + \ldots + 1^2}{n-1}}_{n-1}} = \\ \Delta e_{n-1,n}(n-1)(n-1)^{\frac{n-1}{2}} &\leq \Delta e_{n-1,n} \cdot n^n \end{aligned}$$
(17)

Учитывая (14), (15) и (16), получаем

$$\Delta e_{n,n-1} = \frac{e^{-ik|x_n - x_{n-1}|}}{4\pi |x_n - x_{n-1}|} < \frac{1}{|x_n - x_{n-1}|} = \frac{1}{n^n \cdot 2^{2n^2}}.$$
(18)

Значит, приходим к следующей оценке

$$|\epsilon_n(t)| < \frac{1}{2^{2n^2}}.$$
 (19)

Пусть

$$d(n) = \frac{1}{2^{2n^2}} \tag{20}$$

Замечание. Если $\widetilde{f}_n(t)$ имеет n корней в случае, когда $\epsilon_n(t) = d(n)$, то он имеет n корней, когда $|\epsilon_n(t)| < d(n)$.

Часть 3

Рассмотрим случай, когда $\epsilon_n(t) = d(n)$. Можно видеть, что

$$\widetilde{f}_1(t) = t - \frac{1}{2},$$

А.А. Бойцев, И.Ю. Попов, О.В. Соколов

$$\widetilde{f}_n(t) = \widetilde{f}_{n-1}(t) \cdot \left(t - \frac{1}{2^n}\right) + d(n),$$

Следовательно,

$$\widetilde{f}_n(t) = \left(\dots \left(\left(\left(t - \frac{1}{2}\right)\left(t - \frac{1}{2^2}\right) + d(2)\right)\left(t - \frac{1}{2^3}\right) + d(3)\right) \\ \left(t - \frac{1}{2^4}\right) + \dots\right)\left(t - \frac{1}{2^n}\right) + d(n).$$

Простые преобразования дают

$$\widetilde{f}_n(t) = \prod_{k=1}^n \left(t - \frac{1}{2^k} \right) + \sum_{i=2}^{n-1} d(i) \cdot \prod_{k=i+1}^n \left(t - \frac{1}{2^k} \right) + d(n).$$
(21)

Введем обозначение

$$f_n(t) = \prod_{k=1}^n \left(t - \frac{1}{2^k} \right),$$
(22)

$$D_n(t) = \sum_{i=2}^{n-1} d(i) \cdot \prod_{k=i+1}^n \left(t - \frac{1}{2^k} \right) + d(n),$$
(23)

соответственно,

$$\widetilde{f}_n(t) = f_n(t) + D_n(t).$$
(24)

Функция $f_n(t)$ имеет *n* корней на (0;1). Покажем, что $f_n(t)$ также имеет *n* корней на этом интервале.

Чтобы сделать это, докажем, что для любого интервала вида $\left(\frac{1}{2^m}, \frac{1}{2^{m-1}}\right)$ существует $t \in \left(\frac{1}{2^m}, \frac{1}{2^{m-1}}\right)$ такое, что $f_n(t) \cdot \widetilde{f}_n(t) > 0$. Здесь m = 2, 3, ...n.

Часть 3.1

Рассмотрим интервалы, на которых $f_n(t) > 0$. Они таковы $\left(\frac{1}{2^{2m+1}}; \frac{1}{2^{2m}}\right), m = 1, ...[n/2] - 1$. Покажем, что $\tilde{f}_n(t) > 0$ на этих интервалах. Фиксируем m, тогда имеем $t \in \left(\frac{1}{2^{2m+1}}; \frac{1}{2^{2m}}\right)$. Для всех k > 2m имеем

$$\left(t - \frac{1}{2^k}\right) > 0$$

Следовательно, для для последнего члена в (23) имеем

$$\sum_{i=2m}^{n-1} d(i) \cdot \prod_{k=i+1}^{n} \left(t - \frac{1}{2^k} \right) + d(n) > 0$$
⁽²⁵⁾

Теперь рассмотрим начало суммы (23) (то есть слагаемые с номерами от i = 2 до i = 2m - 1). Объединим их в пары.

$$s_k(t) = d(2k) \left(t - \frac{1}{2^{2k+1}} \right) \dots \left(t - \frac{1}{2^{2m}} \right) \left(t - \frac{1}{2^{2m+1}} \right) \dots \left(t - \frac{1}{2^n} \right) + d(2k+1) \left(t - \frac{1}{2^{2k+2}} \right) \dots \left(t - \frac{1}{2^{2m}} \right) \left(t - \frac{1}{2^{2m+1}} \right) \dots \left(t - \frac{1}{2^n} \right)$$
(26)

14

Поменяем знаки отрицательных множителей

$$s_{k}(t) = d(2k) \left(\frac{1}{2^{2k+1}} - t\right) \dots \left(\frac{1}{2^{2m}} - t\right) \left(t - \frac{1}{2^{2m+1}}\right) \dots \left(t - \frac{1}{2^{n}}\right) - d(2k+1) \left(\frac{1}{2^{2k+2}} - t\right) \dots \left(\frac{1}{2^{2m}} - t\right) \left(t - \frac{1}{2^{2m+1}}\right) \dots \left(t - \frac{1}{2^{n}}\right)$$
(27)

Теперь поделим оба слагаемых на их общую (положительную) часть и обозначим результат как $s'_k(t)$. Он имеет тот же знак, что и $s_k(t)$.

$$s'_{k}(t) = d(2k) \left(\frac{1}{2^{2k+1}} - t\right) - d(2k+1)$$
(28)

Имеем k < m, поэтому $k+1 \leqslant m$ и $\frac{1}{2^{2m}} \leqslant \frac{1}{2^{2(k+1)}}$, значит, $t < \frac{1}{2^{2m}}$ в этом интервале. Благодаря неравенству

$$t < \frac{1}{2^{2(k+1)}}$$

имеем

$$\frac{1}{2^{2k+1}} - t > \frac{1}{2^{2k+1}} - \frac{1}{2^{2(k+1)}}$$
(29)

и, соответственно,

$$s'_{k}(t) > d(2k)\frac{1}{2^{2k+2}} - d(2k+1) = \frac{1}{2^{8k^{2}+2k+2}} - \frac{1}{2^{8k^{2}+8k+2}} > 0.$$
(30)

для всех $k \ge 1$. Это дает $s_k(t) > 0$ и, следовательно, $D_n(t) > 0$. Таким образом, приходим к неравенству $\widetilde{f_n}(t) > 0$.

Часть 3.2

Рассмотрим интервалы, где $f_n(t) < 0$. Они таковы $\left(\frac{1}{2^{2m}}; \frac{1}{2^{2m-1}}\right)$, $m = 1 \dots \lfloor n/2 \rfloor$ Фиксируем m, тогда имеем $t \in \left(\frac{1}{2^{2m}}; \frac{1}{2^{2m-1}}\right)$. Пусть $t_0 = \frac{1}{2^{2m}} + \frac{1}{2^{2m+1}}$ – середины интервалов. Покажем, что $\tilde{f}_n(t_0) < 0$ тем же путем, что и в предыдущей части (с естественными

модификациями). Действительно,

$$\widetilde{f}_{n}(t_{0}) = f_{n}(t_{0}) + \sum_{i=2}^{2m-1} d(i) \cdot \prod_{k=i+1}^{n} \left(t_{0} - \frac{1}{2^{k}} \right) + \sum_{i=2m}^{n-1} d(i) \cdot \prod_{k=i+1}^{n} \left(t_{0} - \frac{1}{2^{k}} \right) + d(n)$$
(31)

Объединим члены первой суммы в пары. Рассмотрим произвольную пару $s_k(t_0)$.

$$s_{k}(t_{0}) = d(2k) \left(t_{0} - \frac{1}{2^{2k+1}}\right) \dots \left(t_{0} - \frac{1}{2^{2m-1}}\right) \left(t_{0} - \frac{1}{2^{2m}}\right) \dots \left(t_{0} - \frac{1}{2^{n}}\right) + d(2k+1) \left(t_{0} - \frac{1}{2^{2k+2}}\right) \dots \left(t_{0} - \frac{1}{2^{2m-1}}\right) \left(t_{0} - \frac{1}{2^{2m}}\right) \dots \left(t_{0} - \frac{1}{2^{n}}\right) (32)$$

А. А. Бойцев, И. Ю. Попов, О. В. Соколов

Поменяем знаки отрицательных множителей:

$$s_{k}(t_{0}) = -d(2k)\left(\frac{1}{2^{2k+1}} - t_{0}\right)\dots\left(\frac{1}{2^{2m-1}} - t_{0}\right)\left(t_{0} - \frac{1}{2^{2m}}\right)\dots\left(t_{0} - \frac{1}{2^{n}}\right) + d(2k+1)\left(\frac{1}{2^{2k+2}} - t_{0}\right)\dots\left(\frac{1}{2^{2m-1}} - t_{0}\right)\left(t_{0} - \frac{1}{2^{2m}}\right)\dots\left(t_{0} - \frac{1}{2^{n}}\right)$$
(33)

Теперь поделим оба слагаемых на их общие (положительные) части, обозначим результат как $s'_k(t_0)$. Он имеет тот же знак, что и $s_k(t_0)$.

$$s'_{k}(t_{0}) = -d(2k)\left(\frac{1}{2^{2k+1}} - t_{0}\right) + d(2k+1)$$
(34)

Оценим $\frac{1}{2^{2k+1}} - t_0$ для k < m. a) k < m - 1.

В этом случае $2m-1 \ge 2k+2$ и $\frac{1}{2^{2m-1}} \le \frac{1}{2^{2k+2}}$, то есть $t_0 < \frac{1}{2^{2k+2}}$. Таким образом,

 $\frac{1}{2^{2k+1}} - t_0 > \frac{1}{2^{2k+2}}$ b) k = m-1.

В этом случае, очевидно,

$$\frac{1}{2^{2k+1}} - t_0 = \frac{1}{2^{2m-1}} - \frac{1}{2^{2m}} - \frac{1}{2^{2m+1}} = \frac{1}{2^{2m+1}} = \frac{1}{2^{2k+3}}$$

Комбинируя а) и b), получаем

$$\frac{1}{2^{2k+1}} - t_0 \geqslant \frac{1}{2^{2k+3}}.$$
(35)

Следовательно,

$$s'_{k}(t_{0}) \leqslant -d(2k)\frac{1}{2^{2k+3}} + d(2k+1) = -\frac{1}{2^{8k^{2}+2k+3}} + \frac{1}{2^{8k^{2}+8k+1}} = \frac{-2^{6k}+2^{2}}{2^{8k^{2}+8k+3}} \leqslant 0.$$

Значит,

$$s_k(t_0) \leqslant 0 \tag{36}$$

Заметим, что

$$\widetilde{f}_{n}(t_{0}) \leq f_{n}(t_{0}) + \sum_{i=2m}^{n-1} d(i) \cdot \prod_{k=i+1}^{n} \left(t_{0} - \frac{1}{2^{k}} \right) + d(n)$$
(37)

Рассмотрим сумму и покажем, что ее слагаемые убывают быстрее геометрической прогрессии со знаменателем q = 1/2. Действительно,

$$\frac{d(i) \cdot \prod_{k=i+1}^{n} \left(t_0 - \frac{1}{2^k} \right)}{d(i+1) \cdot \prod_{k=i+2}^{n} \left(t_0 - \frac{1}{2^k} \right)} = \frac{d(i)}{d(i+1)} \cdot \left(t_0 - \frac{1}{2^{i+1}} \right) \\
\geqslant \frac{1}{2^{2i^2}} : \frac{1}{2^{2(i+1)^2}} \cdot \left(t_0 - \frac{1}{2^{2m+1}} \right) = \\
= 2^{4i+2} \cdot \frac{1}{2^{2m}} = 2^{4i-2m+2} > 2 \quad \text{так как} \quad i \ge 2m. \quad (38)$$

Значит,

$$\widetilde{f}_n(t_0) < f_n(t_0) + 2d(2m) \prod_{k=2m+1}^n \left(t_0 - \frac{1}{2^k} \right)$$
(39)

Обозначим правую часть как $r_m(t_0)$:

$$r_m(t_0) = \prod_{k=1}^n \left(t_0 - \frac{1}{2^k} \right) + 2d(2m) \prod_{k=2m+1}^n \left(t_0 - \frac{1}{2^k} \right)$$
(40)

Поделим оба слагаемых на их общую положительную часть и обозначим результат как $r'_m(t_0)$. Он имеет тот же знак, что и $r_m(t_0)$.

$$r'_{m}(t_{0}) = \left(t_{0} - \frac{1}{2}\right) \dots \left(t_{0} - \frac{1}{2^{2m-1}}\right) \left(t_{0} - \frac{1}{2^{2m}}\right) + 2d(2m)$$

Поменяем знаки отрицательных множителей

$$r'_{m}(t_{0}) = -\left(\frac{1}{2} - t_{0}\right) \dots \left(\frac{1}{2^{2m-1}} - t_{0}\right) \left(t_{0} - \frac{1}{2^{2m}}\right) + 2d(2m).$$
(41)

Соответственно,

$$-r'_{m}(t_{0}) > \frac{1}{2^{2}} \cdot \frac{1}{2^{3}} \cdot \frac{1}{2^{4}} \cdot \dots \frac{1}{2^{2m-1}} \cdot \frac{1}{2^{2m+1}} \cdot \frac{1}{2^{2m+1}} - 2d(2m) >$$

$$> \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2^{2+3+4+\dots+m+(m+1)}} - 2d(2m) = \frac{1}{2^{(2m+2)(2m+1)/2+1}} - \frac{2}{2^{8m^{2}}} >$$

$$> \frac{1}{2^{2m^{2}+3m+2}} - \frac{1}{2^{8m^{2}-1}} = \frac{2^{6m^{2}} - 2^{3m+3}}{2^{8m^{2}+3m+2}} \ge 0$$
так как $6m^{2} - 3m - 3 \ge 0$, для всех $m \ge 1$ (42)

Значит, $r'_m(t_) < 0$ и $r_m(t_0) < 0$. Таким образом, $\widetilde{f}_n(t_0) < 0$.

Часть 4

Мы уже доказали, что всякий интервал вида $\left(\frac{1}{2^m}, \frac{1}{2^{m-1}}\right)$ содержит точки, в которых \sim

 $f_n(t) \cdot \tilde{f}_n(t) > 0$, где m = 2, 3, ...n. Используем простую хорошо известную лемму Лемма 1. Пусть $f \in C([a, b])$ и $f(a) \cdot f(b) < 0$, тогда существует точка $c \in (a, b)$ такая, что f(c) = 0.

Рассмотрим два случая: *n* нечетно и *n* четно.

а) Случай четного *n*.

Пусть $\{t_k\}_{k=2}^n$ — последовательность точек из интервалов $\left(\frac{1}{2^m}, \frac{1}{2^{m-1}}\right)$ (каждый интервал содержит только одну точку последовательности) таких, что $f_n(t_k) \cdot \tilde{f}_n(t_k) > 0$. Тогда, согласно лемме 1, $\tilde{f}_n(t)$ имеет по крайней мере один корень в каждом интервале (t_k, t_{k-1}) . Поэтому имеется по крайней мере (n-2) корней в интервале $\left(\frac{1}{2^n}, \frac{1}{2}\right)$ (действительно, имеем (n-2) интервала $(t_n, t_{n-1}), (t_{n-1}, t_{n-2}), \dots (t_3, t_2)$). Более того, можно заметить, что $\lim_{t\to\infty} f_n(t) = \lim_{t\to-\infty} \tilde{f}_n(t) = +\infty$. Учитывая, что $\frac{1}{2^n}$

Более того, можно заметить, что $\lim_{t \to -\infty} f_n(t) = \lim_{t \to -\infty} f_n(t) = +\infty$. Учитывая, что $\frac{1}{2^n}$ есть наименьший корень $f_n(t)$, ясно, что $\tilde{f}_n(t_n) < 0$. Поэтому, согласно лемме 1, имеем еще один корень $r_1, r_1 < t_n$. Аналогично, $\lim_{t \to +\infty} f_n(t) = \lim_{t \to +\infty} \tilde{f}_n(t) = +\infty$. Как и в предыдущем

17

случае имеем $\tilde{f}_n(t_2) < 0$, и, следовательно, есть еще один корень $r_2, r_2 > t_2$. Итак, мы доказали, что \tilde{f}_n имеет по крайней мере n различных корней. Так как $\deg(\tilde{f}_n(t)) = n$, корней ровно n.

b) Случай нечетного n.

По тем же причинам, что и в предыдущем случае, имеем по крайней мере (n-2) корня, принадлежащих интервалу $\left(\frac{1}{2^n}, \frac{1}{2}\right)$ и один корень $r_2, r_2 > t_2$. Так как $\frac{1}{2^n}$ есть минимальный корень $f_n(t)$ и $\lim_{t \to -\infty} f_n(t) = \lim_{t \to -\infty} \widetilde{f_n}(t) = -\infty$, ясно, что $\widetilde{f_n}(t_n) > 0$. Поэтому по лемме 1 есть корень $r_1, r_1 < t_n$. Таким образом, есть точно n различных корней.

Объединяя оба случая, получаем, что $\tilde{f}_n(t)$ имеет *n* различных корней, то есть соответствующий гамильтониан имеет *n* различных собственных значения.

Часть 5

Как результат, приходим к выводу, что построенный гамильтониан (с n потенциалами нулевого радиуса) имеет n различных собственных значения ниже границы непрерывного спектра для любого фиксированного n, и предельный переход ($n \rightarrow \infty$) не приводит к «склеиванию» собственных значений (благодаря тому, что они находятся в непересекающихся интервалах). Требуемый гамильтониан получается как сильный резольвентный предел этой последовательности операторов. А именно, пусть

$$X = \{x_j \in \mathbb{R}^3, j \in \mathbb{N}\}, X_n = \{x_j \in \mathbb{R}^3, j \in \mathbb{N}, j \leq n\},\$$
$$\alpha : X \to \mathbb{R}.$$

Пусть $-\Delta_{X,\alpha}$, $-\Delta_{X_n,\alpha}$, — операторы Лапласа с потенциалами в точках из X (соответственно, X_n) с интенсивностями (параметрами расширения α_j , см. (2)) определенными α (см. выше). Обозначим соответствующую резольвенту через $R(\lambda)$ ($R_n(\lambda)$).

Лемма 2. Резольвента $R(\lambda)$ есть сильный предел последовательности операторов $R_n(\lambda)$:

$$R(\lambda) = s - \lim_{n \to \infty} R_n(\lambda), \qquad \lambda \in \mathbb{C} \setminus \mathbb{R}.$$

Доказательство. Утверждение леммы следует из теоремы 3.1.1.1 [8] благодаря тому, что в нашем случае (при нашем выборе X и α)

$$\inf_{j \neq j', \ j, j' \in \mathbb{N}} |x_j - x_{j'}| = d > 0$$

и α ограничена.

Следовательно, гамильтониан с построенной бесконечной цепочкой имеет бесконечное число различных собственных значений.

Таким образом, теорема доказана.

Можно заметить, что доказательство дает больше информации о собственных значенииях. Пусть они пронумерованы в порядке возрастания. Тогда имеет место следующее утверждение.

Следствие. Собственные значения построенного гамильтониана с бесконечной цепочкой потенциалов нулевого радиуса имеет следующую асимптотику (по номеру собственного значения):

$$\lambda_m \approx -\frac{16\pi^2}{2^{2m}}.\tag{43}$$

Доказательство. Уже доказано, что собственное значение с фиксированным номером локализовано в фиксированном интервале, и различные интервалы из этого множества не пересекаются. Следовательно, получаем асимптотику собственного значения по номеру. А именно, получаем, что $t_m \approx \frac{1}{2^m}$. Благодаря соотношениям $t_m = \frac{i \cdot k_m}{4\pi}$ и $k_m = \sqrt{\lambda_m}$, $\lambda_m - m$ -е собственное значение, получаем асимптотику, о которой идет речь.

Работа частично поддержана ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (контракты Р689 NK-526P, 14.740.11.0879 и 16.740.11.0030, грант 2012-1.2.2-12-000-1001-047), грантом 11-08-00267 РФФИ, ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научного и технологического комплекса России 2007-2013» (контракт 07.514.11.4146).

Литература

- V.N.Efimov. Bound states of three resonances of interacting particles // Nuclear Phys. 1970. V.12, №5. -P. 1080-1091.
- [2] Яфаев Д.Р. О теории дискретного спектра трехчастичного оператора Шредингера // Матем. сб. 1974. Т.94, №4. – С. 567-593.
- [3] Tamura H. The Efimov effect of three-body Schrodinger operators. // J. Funct. Anal. 1991. V.95, №2. P. 433–459.
- [4] Эшкабилов Ю. Х. О бесконечности дискретного спектра операторов в модели Фридрихса // Математические труды. – 2011. – Т.14, №1. – С.195–211.
- [5] A.V.Chaplik, L.I.Magarill. Bound states in a two-dimensional short range potential induced by spin-orbit interaction // Phys. Rev. Lett. - 2006. - V.96. - 126402.
- [6] J. Bruning, V.Geyler, K.Pankrashkin. On the number of bound states for weak perturbations of spin-orbit Hamiltonians // J. Phys. A: Math. Theor. – 2007. – V.40. – P. F113–F117.
- [7] K.Yang, M.de Llano. Simple variational proof that any two-dimensional potential well supports at least one bound state // Am. J. Phys. - 1989. - V.57. - P.85-86.
- [8] S.Albeverio, F.Gesztesy, R.Hoegh-Krohn. and H.Holden with an appendix by P.Exner. Solvable Models in Quantum Mechanics:Second Edition. – AMS Chelsea Publishing, Providence, R.I., 2005.
- [9] Павлов Б.С. Теория расширений и явнорешаемые модели // УМН. 1987. Т.42, №6. Р.99-131.
- [10] Березин Ф.А., Фаддеев Л.Д. Замечание об уравнении Шредингера с сингулярным потенциалом // Докл. АН СССР. – 1961. – Т.137, № 5. – С. 1011-1014.
- [11] Martin G., Yafyasov A.M., Pavlov B.S. Resonance one-body scattering on a junction. // Наносистемы: физ., хим., мат. – 2010. – V.1, №1. – Р. 108–147.
- [12] Еремин Д.А., Попов И.Ю. Квантовое кольцо с проводником: модель двухчастичной задачи // Наносистемы: физ., хим., мат. – 2011. – Т.2, №2. – Р. 15-31.
- [13] Попов И.Ю. Теория расширений и локализация резонансов для областей ловушечного типа // Матем. сборник. — 1991. — Т.181, №10. — С. 1366-1390.
- [14] Бирман М.С., Соломяк М.З. Спектральная теория самосопряженных операторов в гильбертовом пространстве. — СПб.:Лань, 2010.

HAMILTONIAN WITH ZERO-RANGE POTENTIALS HAVING INFINITE NUMBER OF EIGENVALUES

A.A.Boitsev, I.Yu.Popov, O.V.Sokolov

Infinite chain of zero-range potentials having the Hamiltonian with infinite number of eigenvalues below the continuous spectrum is constructed. The model is based on the theory of self-adjoint extensions of symmetric operators.

Keywords: operator extensions theory, singular perturbation, point spectrum.

National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, St. Petersburg, Russia, popov1955@gmail.com

A.A.Boitsev – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, student

I.Yu.Popov – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, professor, D.Sc., popov1955@gmail.com

O.V.Sokolov – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, student

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ НАНОРАЗМЕРНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В РАССЕИВАЮЩИХ И ПОГЛОЩАЮЩИХ СРЕДАХ

Д. Н. Вавулин, А. В. Альфимов, О. В. Андреева, Е. М. Арысланова, А. В. Пантелеев, С. А. Чивилихин

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

dima-vavulin@mail.ru, alfimov.anton@gmail.com, olga_andreeva@mail.ru, elizabeth.aryslanova@gmail.com, pantandrej@yandex.ru, sergey.chivilikhin@gmail.com

PACS 45.25.Dd

В работе предложен оригинальный метод определения размеров наноразмерных неоднородностей в рассеивающей и поглощающей среде путём сравнения теоретической и экспериментальной зависимостей коэффициента пропускания среды от длины волны света. Метод был опробован на образце нанопористого стекла и дал удовлетворительные результаты. Также были проведены численные оценки явления с помощью программного пакета CST Microwave Studio.

Ключевые слова: Рэлеевское рассеяние, наноразмерные неоднородности, нанопористые стёкла, диффузия излучения.

1. Введение

Определение характерного размера неоднородностей среды является важной научнотехнической задачей, которая привлекает внимание многих исследователей [1,3,4,11]. Известные на данный момент способы решения этой задачи зачастую являются непригодными ввиду своей сложности или высокой стоимости (например, малоугловое рассеяние рентгеновских лучей). Нами был предложен простой и дешёвый метод определения размеров наноразмерных неоднородностей в рассеивающих и поглощающих средах. Метод был опробован на примере пластины из поглощающего нанопористого стекла, в котором неоднородности (поры со средним диаметром 17 нм, заполненные водой) служили рассеивателями.

Для реализации данного метода была получена теоретическая зависимость коэффициента пропускания от коэффициентов рассеяния и поглощения и экспериментальная зависимость коэффициента пропускания от длины волны света.

Основная идея метода заключается в следующем: при больших длинах волн поглощение среды становится пренебрежимо малым и ослабление света происходит за счёт рассеяния на неоднородностях среды. Таким образом, возможно определить экспериментально коэффициент рассеяния, исследуя пропускание пластины в диапазоне больших длин волн.

Так как характерный размер неоднородностей среды много меньше длины световой волны, рассеяние имеет рэлеевский характер. Следовательно, коэффициент рассеяния

21

обратно пропорционален четвёртой степени длины волны. Далее, коэффициент пропорциональности в выражении для коэффициента рассеяния и спектральная зависимость коэффициента поглощения подбираются таким образом, чтобы обеспечить наилучшее согласование между теоретической и экспериментальной зависимостями коэффициента пропускания от длины волны. Так как рассеяние имеет рэлеевский характер, полученный коэффициент пропорциональности зависит от шестой степени диаметра пор. Из полученных результатов определяется средний размер пор.

2. Вывод теоретической зависимости коэффициента пропускания от параметров системы

2.1. Вывод уравнения диффузии излучения

Для получения интересующей нас зависимости коэффициента пропускания от коэффициентов рассеяния и поглощения, необходимо описать процесс распространения света в рассеивающей и поглощающей среде. Выведем сначала для этого уравнение диффузии излучения.

В предположении, что размер рассеивающих частиц много меньше длины волны света [4], уравнение переноса излучения имеет вид:

$$\mathbf{\Omega}\nabla I = -\left(\gamma_a + \gamma_s\right)I + \frac{\gamma_s}{4\pi}\int Id\omega,\tag{1}$$

где I — интенсивность излучения, Ω — единичный вектор в направлении луча, γ_a и γ_s — коэффициенты поглощения и рассеяния среды (которые считаются постоянными), $d\omega$ — элемент телесного угла. Величина $(\gamma_a + \gamma_s)^{-1}$ представляет собой характерный пространственный масштаб изменения интенсивности излучения. Будем считать, что эта величина мала по сравнению с характерными размерами рассматриваемой системы. Введем суммарную интенсивность излучения, падающего на данный элемент среды:

$$Q = \int I d\omega \tag{2}$$

и применим к (1) преобразование Фурье. Тогда имеем:

$$i\mathbf{k}\mathbf{\Omega}I_{\mathbf{k}} = -(\gamma_a + \gamma_s)I_{\mathbf{k}} + \frac{\gamma_s}{4\pi}Q_{\mathbf{k}},$$

где $I_{\mathbf{k}} = \int I e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}} d^3x$. Откуда

$$I_{\mathbf{k}} = \frac{\gamma_s}{4\pi} \frac{Q_{\mathbf{k}}}{\gamma_a + \gamma_s + i\mathbf{k}\mathbf{\Omega}}.$$
(3)

Интегрируя (3) по полному телесному углу и используя (2), получаем:

$$Q_{\mathbf{k}} = \frac{\gamma_s}{4\pi} Q_{\mathbf{k}} \int \frac{d\omega}{\gamma_a + \gamma_s + i\mathbf{k}\mathbf{\Omega}},$$
$$\left[1 - \frac{\gamma_s}{k} \operatorname{arctg}\left(\frac{k}{\gamma_a + \gamma_s}\right)\right] Q_{\mathbf{k}} = 0,$$
(4)

или

где $k = |\mathbf{k}|$. Выражение (4) представляет собой Фурье-представление псевдодифференциального уравнения [7] для величины Q. В длинноволновом приближении $\frac{k}{\gamma_a + \gamma_s} \ll 1$ это уравнение приобретает вид:

Д. Н. Вавулин, А. В. Альфимов и др.

$$\left[1 + \frac{k^2 \gamma_s}{3\gamma_a \left(\gamma_a + \gamma_s\right)^2}\right] Q_{\mathbf{k}} = 0.$$
⁽⁵⁾

Ограничимся рассмотрением сред, в которых коэффициент рассеяния γ_s существенно превышает коэффициент поглощения γ_a . Тогда, переводя (5) в координатное представление, т.е. производя обратное преобразование Фурье, получаем искомое уравнение диффузии излучения [4]:

$$\left[\Delta - 3\gamma_a \gamma_s\right] Q = 0. \tag{6}$$

В тех же предположениях может быть получено граничное условие к уравнению (6):

$$Q - \frac{1}{2\gamma_s} \frac{\partial Q}{\partial n} = 2Q_e,\tag{7}$$

где $\frac{\partial}{\partial n}$ — производная вдоль внешней нормали к границе области, Q_e — суммарная интенсивность излучения, падающая снаружи на границу области.

2.2. Вывод коэффициента пропускания нанопористого стекла

Теперь получим коэффициент пропускания среды для случая плоскопараллельной пластины нанопористого стекла толщины h. Тогда мы можем рассматривать изменение интенсивности света только в одном пространственном направлении (вдоль оси x).

Согласно (6), (7), уравнение диффузии излучения и граничные условия к нему имеют вид:

$$\frac{d^2Q}{dx^2} - 3\gamma_a\gamma_s Q = 0, (8)$$

$$\left[Q - \frac{1}{2\gamma_s} \frac{dQ}{dx}\right]_{x=0} = 2Q_e, \qquad \left[Q + \frac{1}{2\gamma_s} \frac{dQ}{dx}\right]_{x=h} = 0.$$
(9)

Интегрируя (8) с использованием (9), получаем:

$$Q = A \operatorname{ch} (\alpha x) + B \operatorname{sh} (\alpha x), \qquad (10)$$

где

$$A = \frac{\operatorname{sh}(\alpha) + \beta \operatorname{ch}(\alpha)}{(1+\beta^2)\operatorname{sh}(\alpha) + 2\beta \operatorname{ch}(\alpha)} 2Q_e, \quad B = \frac{\operatorname{ch}(\alpha) + \beta \operatorname{sh}(\alpha)}{(1+\beta^2)\operatorname{sh}(\alpha) + 2\beta \operatorname{ch}(\alpha)} 2Q_e,$$
$$\alpha = h\sqrt{3\gamma_a\gamma_s}, \quad \beta = 0, 5\alpha/\gamma_s.$$

Зная величину Q, мы можем определить интенсивность излучения, распространяющегося под углом ϑ :

$$I = \frac{1}{4\pi} \left(Q - \frac{\cos\left(\vartheta\right)}{\gamma_s} \frac{dQ}{dx} \right) \tag{11}$$

и суммарную интенсивность излучения, распространяющегося в положительном направлении вдоль оси *x*:

$$Q_{+} = 2\pi \int_{0}^{\pi/2} I \sin\left(\vartheta\right) d\vartheta.$$
(12)

Используя (10), (11), (12), рассчитаем искомый коэффициент пропускания $T = \frac{Q_+(h)}{Q_+(0)}$ пластины нанопористого стекла:

$$T = \frac{1}{\operatorname{ch}\left(h\sqrt{3\gamma_a\gamma_s}\right) + \sqrt{\frac{\gamma_s}{3\gamma_a}}\operatorname{sh}\left(h\sqrt{3\gamma_a\gamma_s}\right)}.$$
(13)

Из полученного соотношения в совокупности с экспериментальными результатами предложенный нами метод позволяет определить характерный размер пор.

3. Проведение эксперимента

Нанопористые матрицы на основе силикатного стекла представляют собой уникальный инструмент исследования физико-химических процессов в ограниченном объеме, соизмеримом с масштабом протекания процессов и размерами изучаемых объектов. Ограниченность пространства и эффективный контакт со стенками пор обуславливают существенные особенности состояния и свойств заполняющего вещества по сравнению со случаем его нахождения в свободном объеме.

Применение нанопористых стекол в настоящее время, главным образом, связано с прозрачностью таких стекол в видимой области спектра и возможностью получения образцов оптического качества [8,9]. Оптическая плотность образцов в ближней УФ области спектра обусловлена рассеянием на структуре и поглощением материала. При рассмотрении оптических свойств пористых стекол в видимой области спектра и ближнем ИК диапазоне поглощением в образцах можно пренебречь ввиду малости этой величины, а эффективные оптические постоянные образцов определяются только ослаблением излучения за счет рассеяния на пористой структуре и ее неоднородностях. Это свойство нанопористых стёкол и легло в основу данного метода.

Для экспериментального измерения зависимости коэффициента пропускания образца рассеивающей и поглощающей среды, в качестве модельного объекта был взят полированный диск нанопористого стекла НПС-17 диаметром 15 мм и толщиной 1 мм, со средним размером пор 17 нм и относительным объемом пор 58%.

Перед проведением измерений поры были заполнены водой. Для этого образец был погружен на сутки в дистиллированную воду. Измерения проводились на стандартном спектрофотометре Evolution-300. Далее измерялся коэффициент пропускания образца на различных длинах волн в диапазоне 350–1100 нм. Результаты измерений приведены на Рис. 1.

4. Результаты и обсуждение

Полученные экспериментальные и расчётные зависимости коэффициентов пропускания и поглощения приведены на Рис. 1.

Коэффициент рассеяния обратно пропорционален четвертой степени длины волны падающего света, $\gamma_s = \frac{C}{\lambda^4}$. Коэффициент C и спектральная зависимость коэффициента поглощения γ_a подобраны так, чтобы обеспечить наилучшее согласование между теоретической и экспериментальной зависимостями коэффициента пропускания от длины волны света. Полученное при этом значение коэффициента C позволяет приближенно оценить характерный размер неоднородности среды $D \sim C^{1/6}$.

Расчетное значение среднего диаметра пор D = 13,5 нм близко к среднему размеру пор (17 нм) нанопористого стекла. Это говорит о том, что предложенный метод обладает сравнительно высокой точностью при своей простоте и наглядности.



РИС. 1. Экспериментальная и расчетная зависимости коэффициента пропускания (а), а также коэффициента поглощения нанопористого стекла (б), от длины волны света

5. Вывод коэффициента пропускания нанопористого стекла (второй порядок точности)

Во втором порядке точности уравнение диффузии излучения будет иметь, соответственно, вид:

$$\left[\Delta^2 + \frac{5}{3}\gamma_s\Delta - 5\gamma_a\gamma_s^3\right]Q = 0.$$
(14)

Граничные условия к нему:

$$Q + \frac{1}{2\gamma_s}\frac{\partial Q}{\partial n} + \frac{1}{3\gamma_s^2}\frac{\partial^2 Q}{\partial n^2} = 2Q_e,$$
(15)

$$\frac{\pi}{4}Q + \frac{1}{3\gamma_s}\frac{\partial Q}{\partial n} + \frac{\pi}{16\gamma_s^2}\frac{\partial^2 Q}{\partial n^2} = 2U_e,$$
(16)

где суммарная интенсивность и некоторая мера расходимости пучка равны соответственно:

$$Q_e = 2\pi \int_{0}^{\pi/2} I\sin\left(\vartheta\right) d\vartheta,$$
(17)

$$U_e = 2\pi \int_0^{\pi/2} I \sin^2\left(\vartheta\right) d\vartheta.$$
(18)

Выражение для коэффициента пропускания $T = \frac{Q_+(h)}{Q_+(0)}$ в данном случае в неявном виде выглядит следующим образом:

$$T = \frac{Q(h)}{Q_e} = \frac{(\alpha_1 s_1 + s_2) c_3}{Q_e},$$
(19)

где:

$$s_{1} = sh(\lambda_{1}h), \\ s_{2} = sh(\lambda_{2}h), \\ t_{1} = ch(\lambda_{1}h), \\ t_{2} = ch(\lambda_{2}h), \end{cases} \quad \lambda_{1,2}^{2} = \frac{1}{2} \left(-a \pm \sqrt{a^{2} + 4b} \right), \qquad \begin{aligned} a &= \frac{5}{3}\gamma_{s}, \\ b &= 5\gamma_{a}\gamma_{s}^{3}, \\ c &= \frac{1}{2\gamma_{s}}, \\ d &= \frac{1}{3\gamma_{s}^{2}}, \end{aligned} \quad m = \frac{\pi}{4}, \\ d &= \frac{1}{3\gamma_{s}^{2}}, \end{aligned} \quad (20)$$

$$\alpha_1 = \frac{A_1}{A_3}, \quad \alpha_2 = \frac{A_2}{A_4}, \quad \alpha_3 = \frac{A_3}{A_4},$$
(21)

и имеют место соотношения:

$$\begin{cases} \left(s_1\left(1-\frac{3}{2}m\right)+s_1\lambda_1^2\left(d-\frac{3l}{2}\right)\right)c_2+\left(s_2\left(1-\frac{3}{2}m\right)+s_2\lambda_2^2\left(d-\frac{3l}{2}\right)\right)c_4=2Q_e-3U_e,\\ \left(s_1\left(1-\frac{3}{2}m\right)+s_1\lambda_1^2\left(-d-\frac{3l}{2}\right)\right)c_1+\left(s_2\left(1-\frac{3}{2}m\right)+s_2\lambda_2^2\left(-d-\frac{3l}{2}\right)\right)c_3=0,\\ -n\lambda_1c_2+k_1k_2c_3-n\lambda_2c_4=0,\\ -n\lambda_1\alpha_1c_3+k_3\alpha_2\frac{c_3}{\alpha_3}-n\lambda_2c_3+k_1\frac{c_3}{\alpha_3}=2U_e, \end{cases}$$
(22)

где:

$$k_{1} = ms_{2} + n\lambda_{2}t_{2} + l\lambda_{2}^{2}s_{2},$$

$$k_{2} = -\frac{ms_{1} + n\lambda_{1}t_{1} + l\lambda_{1}^{2}s_{1}}{s_{1}\left(1 - \frac{3}{2}m\right) + s_{1}\lambda_{1}^{2}\left(-d - \frac{3}{2}l\right)},$$

$$k_{3} = ms_{1} + n\lambda_{1}t_{1} + l\lambda_{1}^{2}s_{1}.$$

6. Численное моделирование процесса

Численное моделирование с использованием программного пакета CST Microwave Studio качественно подтвердили эти результаты в приближении экспоненциальной зависимости коэффициента поглощения среды от длины волны. В этом пакете моделировался



Рис. 2. Небольшой элемент среды (стекла), заполненный порами с водой на 58% в объёмном отношении

небольшой элемент среды (стекла), заполненный порами с водой на 58% в объёмном отношении. На этот элемент падала электромагнитная волна (порт 1 на Рис. 2). Часть электромагнитной волны, которая прошла через этот элемент, регистрировалась с другой стороны элемента. Далее, полученные результаты обрабатывались и сравнивались с теоретическими и экспериментальными зависимостями.

На Рис. 3 изображена численная зависимость коэффициента пропускания от длины волны, с исключёнными длинами волн 432 нм (T=0,80), 1017 нм (T=0,86) и 1064 нм (T=0,67), так как на этих длинах волн наблюдаются провалы в спектре пропускания, связанные с выполнением условий Брэгга для определённых длин волн в данном фотонном



РИС. 3. Качественное подтверждение результатов в приближении экспоненциальной зависимости коэффициента поглощения среды от длины волны

кристалле. Эти провалы наблюдались при численном моделировании в связи с упорядоченностью структуры пор, чего в реальном эксперименте наблюдаться не может, а потому не представляет интереса для нашего случая.

7. Заключение

Предложен метод определения среднего размера характерных неоднородностей среды. Метод был опробован на образце нанопористого стекла и дал удовлетворительные результаты. Было проведено численное моделирование процесса, которое также оказалось в хорошем согласии с опытом. Таким образом, метод обладает сравнительно хорошей точностью, при низкой стоимости и трудоёмкости.

Работа поддержана ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» (контракты NK-526P, 14.740.11.0879, 16.740.11.0030) и грантом 11-08-00267 РФФИ.

Литература

- [1] Ван де Хюлст. Рассеяние света малыми частицами М: ИЛ, 1961.
- [2] Чандрасекар С. Перенос лучистой энергии М: ИЛ, 1953
- [3] Шифрин К.С. Рассеяние света в мутной среде М-Л: Гос. Изд. Техн.-теор. лит., 1951.
- [4] Исимару А. Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах. Т.1 М: Мир, 1981.
- [5] Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений М: Наука, 1966.
- [6] Schartl W. Light scattering frompolymer solutions and nanoparticle dispersions Springer Laboratory. V. XIV, 2007.
- [7] Маслов В.П. Операторные методы М.: Наука, 1973.
- [8] Андреева О.В., Обыкновенная Е.И. Нанопористые матрицы основа композитов различного назначения для оптических экспериментов // Труды научно-исследовательского центра фотоники и Оптоинформатики СПбГУ ИТМО: сборник статей под редакцией И.П. Гурова и С.А. Козлова. — 2009. — С. 303–322.
- [9] Андреева О.В., Обыкновенная И.Е. Нанопористые матрицы НПС-7 и НПС-17 возможность использования в оптическом эксперименте // Наносистемы: физика, химия, математика. — 2010. — Т. 1, № 1. — С. 37–53.
- [10] J M Pitarke, V M Silkin, E V Chulkov, P M Echenique. Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons // Institute of physics publishing reports on progress in physics. – 2007. – V. 70. – P. 1–87.
- [11] Альфимов А.В., Арысланова Е.М., Вавулин Д.Н., Андреева О.В., Темнова Д.Д., Лесничий В.В., Альмяшев В.И., Кириллова С.А., Чивилихин С.А., Попов И.Ю., Гусаров В.В. Диффузия света в среде с наноразмерными неоднородностями // Научно-технический вестник Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики. — 2011. —Т. 72. — С. 105–109.
- [12] Rubem M. F. Vargas, Cynthia F. Segatto and Marco Tullio Vilhena. On the Analytical Solution of the SN Radiative Transport Equation in a Slab for a Space-dependent Albedo Coefficient // Eurotherm Conference No. 95: Computational Thermal Radiation in Participating Media IV IOP Publishing. Journal of Physics: Conference Series. – 2012. – V. 369. – P. 012018.
- [13] Michael F. Modest and Shenghui Lei. The Simplified Spherical Harmonics Method For Radiative Heat Transfer // Eurotherm Conference No. 95: Computational Thermal Radiation in Participating Media IV IOP Publishing. Journal of Physics: Conference Series. – 2012. – V. 369. – P. 012019.

INVESTIGATION OF NANOINHOMOGENEITIES IN SCATTERING AND ABSORBING MEDIA

D.N. Vavulin, A.V. Alfimov, O.V. Andreeva, E.M. Aryslanova, A.V. Panteleev, S.A. Chivilikhin

In this paper, we propose an original method for determining the size of nanoscale inhomogeneities in scattering and absorbing medium by comparing the theoretical and experimental dependences of the transmission medium on the wavelength of light. The method was tested on a sample of nanoporous glasses and gave satisfactory results. The numerical simulations of light propagation process were also carried out using software package CST Microwave Studio.

Keywords: Rayleigh scattering, nanoscale inhomogeneities, nanoporous glass, the diffusion of radiation.

Dmitrii Vavulin – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, student, bachelor, dima-vavulin@mail.ru

Anton Alfimov – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, student, bachelor,

Alfimov.anton@gmail.com

Olga Andreeva – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, associate professor, PhD, senior scientist, olga_andreeva@mail.ru

Elizabeth Aryslanova – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, student, bachelor, Elizabeth ervelaneue@emeil.com

Elizabeth.aryslanova@gmail.com

Andrey Panteleev – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, student, bachelor, pantandrej@yandex.ru

Sergey Chivilikhin – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, associate professor, PhD, senior scientist, sergey.chivilikhin@gmail.com

УДК 517.938

МАЛЫЕ КОЛЕБАНИЯ НАНОСЛОЯ НА НАЧАЛЬНОМ ЭТАПЕ СКРУЧИВАНИЯ НАНОСВИТКА

И.Ф. Мелихов, С.А. Чивилихин

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия ivan.melikhov@gmail.com, sergey.chivilikhin@gmail.com

В статье рассматривается одномерная модель поведения бесконечной пластики в вязкой жидкости под действием ван-дер-ваальсовых сил притяжения к подложке, сил, связанных с внутренними напряжениями в пластинке, вязких сил со стороны жидкости и с учетом ударов молекул жидкости о пластинку. Были изучены колебания пластинки под действием ударов молекул и найдено аналитическое выражение для деформации пластинки в произвольный момент времени. Также было проведено численное моделирование поведения пластинки и дана грубая оценка времени отрыва нанослоя от подложки.

Ключевые слова: нанотрубки, течение Стокса.

1. Введение

В последнее время большое внимание исследователей привлекает изучение структуры и свойств нанотрубок различного состава и морфологии. Как выяснилось, достаточно перспективными исходными материалами для синтеза нанотрубок являются соединения со слоистой структурой, например, некоторые гидросиликаты. Данная статья посвящена изучению начального этапа процесса скручивания неуглеродных нанотрубок.

Процесс формирования нанотрубок состоит из нескольких основных этапов:

- Образование соединения со слоистой структурой
- Скручивание слоев с формированием наносвитков
- Перекристаллизация и изменение структуры наносвитка

Механика образования наносвитков путем скручивания нанослоев рассматривалась в ряде работ ([1], [2]).

Цель данной работы — изучение поведения нанослоя в начальный период скручивания. Исследуются малые колебания верхнего слоя с учетом наличия вязкой среды.

В работе рассматривается одномерная модель поведения бесконечной пластики в вязкой жидкости под действием ван-дер-ваальсовых сил притяжения к подложке, сил, связанных с внутренними напряжениями в пластинке, вязких сил со стороны жидкости и с учетом ударов молекул жидкости о пластинку. Для описания динамики жидкости используется приближение Стокса, удары молекул моделируются δ -функциями. Силы сопротивления со стороны жидкости будут способствовать более быстрому затуханию колебаний пластинки, а удары молекул, напротив, будут возбуждать малые локальные возмущения, пропорциональные импульсу одной молекулы. Средний импульс молекулы может быть связан с термодинамическими характеристиками жидкости. Изучение зависимости поведения пластинки от температуры и других свойств жидкости представляет отдельный интерес.

В работе получено и решено уравнение движения пластинки. Найденное решение использовано для компьютерного моделирования колебаний пластинки и оценки критерия отрыва нанослоя от подложки.

2. Решение уравнения на колебания пластинки

2.1. Постановка задачи

Задача о начальной стадии скручивания нанотрубки при различных упрощениях уже решалась. В работе [3] была рассмотрена одномерная модель скручивания конечной пластины под действием сил внутреннего напряжения и противодействующих им сил Ван-дер-Ваальса. Для описания взаимодействия двух частиц рассматривался потенциал Леннарда–Джонса:

$$U(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{a}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{a}{r}\right)^6 \right]$$

Здесь ε — энергия связи частиц, a — расстояние, соответствующее минимуму потенциальной энергии взаимодействия $(U'_r)_{r=a} = 0$).

Если принять равновесную кривизну пластинки за κ_0 , то потенциальная энергия упругости согласно [1] будет равна:

$$U_E = \frac{E\delta^3}{24} \int (\kappa - \kappa_0)^2 \, dS,$$

где E — модуль Юнга пластинки, δ — толщина пластинки, κ — кривизна поверхности пластинки в точке ($\kappa = -\nabla \vec{n}$, где \vec{n} — нормаль к поверхности пластинки).

Уравнение Лагранжа для малых колебаний такой пластинки имело вид:

$$\rho \partial_t^2 h + \alpha \partial_x^4 h + \beta h = 0, \tag{1}$$

$$\rho = \frac{\rho'}{w} \qquad \alpha = \frac{E\delta^3}{12} \qquad \beta = 48\pi n^2 \varepsilon.$$

Здесь ρ' — плотность пластинки, w — ширина пластинки, ε — энергия связи частиц, a — расстояние, соответствующее минимуму потенциальной энергии взаимодействия ($U'_r|_{r=a} = 0$).

В данной работе будем рассматривать модель бесконечной пластинки, совершающей малые колебания относительно положения равновесия в вязкой среде. Воспользуемся уравнением Лагранжа (1) и модифицируем его с учетом силы со стороны жидкости и ударов молекул жидкости.

Согласно работе [4] при стоксовском течении Фурье-образ скорости бесконечной одномерной пластинки, помещенной в вязкую жидкость, связан с Фурье-образом силы, действующей на пластинку в перпендикулярном направлении со стороны жидкости, следующим образом:

$$f_{\perp k} = -2\mu |k| \partial_t h_k,\tag{2}$$

где μ — динамическая вязкость жидкости, k — волновое число, h_k — Фурье-образ смещения пластинки от положения равновесия, $f_{\perp k}$ — Фурье-образ компоненты тензора напряжений, отвечающей перпендикулярной составляющей силы.

Удары будем моделировать δ -функциями.

Уравнение для малых колебаний данной пластины будет иметь вид:

$$\rho \partial_t^2 h + \alpha \partial_x^4 h + \beta h = f_\perp + \sum_n p_n \delta(x - x_n) \delta(t - t_n), \tag{3}$$

где f_{\perp} — сила сопротивления со стороны жидкости, перпендикулярная пластинке, отнесенная к площади пластинки, p_n — импульс молекулы, отнесенный к ширине пластинки, суммирование происходит по всем ударам молекул.

Уравнение (3) является аналогом второго закона Ньютона для рассматриваемой нанопластинки. В нём слагаемое $\rho \partial_t^2 h$ играет роль массы, умноженной на ускорение, $\alpha \partial_x^4 h$ отвечает за потенциальную энергию деформации за счет внутреннего напряжения в пластинке, а βh связано с взаимодействием пластинки с подложкой.

2.2. Решение уравнения на колебания пластинки

После преобразования Фурье по x

$$f_k = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx} f(x) \, dx$$

с учетом (2) уравнение (3) переходит в

$$\rho \partial_t^2 h_k + \alpha k^4 h_k + \beta h_k = -2\mu |k| \partial_t h_k + \sum_n p_n \delta(t - t_n) e^{-ix_n k}.$$
(4)

Сначала решим однородное уравнение

$$\rho \partial_t^2 h_k + \alpha k^4 h_k + \beta h_k = -2\mu |k| \partial_t h_k, \tag{5}$$

 h_k будем искать в виде $h_k = e^{i\omega t} W_k$:

$$-\rho\omega^2 W_k + \alpha k^4 W_k + \beta W_k = -2\mu |k| i\omega W_k$$

или

$$W_k(-\rho\omega^2 + 2\mu|k|i\omega + \alpha k^4 + \beta) = 0.$$

Решив уравнение $-\rho\omega^2 + 2\mu|k|i\omega + \alpha k^4 + \beta = 0$ относительно ω , получим два корня:

$$\omega_{1,2} = \frac{\mu i |k| \pm \sqrt{-\mu^2 k^2 + \rho(\alpha k^4 + \beta)}}{\rho}, \qquad \text{Im}\,\omega_{1,2} > 0.$$
(6)

Тогда

$$h_k = e^{i\omega t} W_k = W_{k_1} e^{i\omega_1 t} + W_{k_2} e^{i\omega_2 t}$$
(7)

 W_{k_1}, W_{k_2} не зависят от времени и их можно найти из начальной конфигурации пластинки, решив систему:

$$\begin{cases} h_k^0 = W_{k_1} + W_{k_2} \\ \dot{h}_k^0 = i\omega_1 W_{k_1} + i\omega_2 W_{k_2} \end{cases}$$

где h_k^0, \dot{h}_k^0 — соответственно Фурье-образ начального отклонения h^0 и его производной в начальный момент времени \dot{h}^0 . Получаем

$$W_{k_1} = -\frac{\omega_2 h_k^o + i\dot{h}_k^o}{\omega_1 - \omega_2} \qquad W_{k_2} = \frac{\omega_1 h_k^o + i\dot{h}_k^o}{\omega_1 - \omega_2}.$$
(8)

Как можно видеть из (6) и (7), решение затухает со временем, что при отсутствии возбуждающих сил вполне ожидаемо.

Теперь будем искать решение неоднородного уравнения (4). Применяя преобразование Фурье по времени

$$W_k = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} h_k(x) \, dx,$$

получаем:

$$-\rho\omega^2 W_k + \alpha k^4 W_k + \beta W_k = -2\mu |k| i\omega W_k + \sum_n p_n e^{-i\omega t_n} e^{-ikx_n}$$

или

$$W_k = -\frac{\sum_{n} p_n e^{-i\omega t_n} e^{-ikx_n}}{\rho(\omega - \omega_1)(\omega - \omega_2)}.$$
(9)

Рассмотрим слагаемое, отвечающее *n*-ому удару:

$$W_{kn} = -p_n \frac{e^{-i\omega t_n} e^{-ikx_n}}{\rho(\omega - \omega_1)(\omega - \omega_2)}.$$

Обратное преобразование Фурье по времени от этого слагаемого будет выражаться интегралом

$$h_{kn} = -\frac{p_n}{2\pi\rho} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-i\omega t_n} e^{-ikx_n}}{(\omega - \omega_1)(\omega - \omega_2)} e^{i\omega t} d\omega,$$
(10)

который удобно брать, используя вычеты. Так как Im $\omega_{1,2} > 0$, то подынтегральное выражение не имеет полюсов в нижней полуплоскости и при $t \leq t_n$ интеграл обратиться в ноль, а при $t > t_n$ он будет равен сумме вычетов в верхней полуплоскости:

$$h_{kn}|_{t>t_n} = -p_n \frac{2\pi i}{2\pi\rho} e^{-ikx_n} \left(\operatorname{res}_{\omega_1} \frac{e^{-i\omega t_n}}{(\omega - \omega_1)(\omega - \omega_2)} + \operatorname{res}_{\omega_1} \frac{e^{-i\omega t_n}}{(\omega - \omega_1)(\omega - \omega_2)} \right) =$$

$$= -p_n \frac{i}{\rho} e^{-ikx_n} \left(\frac{e^{-i\omega_1 t_n}}{\omega_1 - \omega_2} + \frac{e^{-i\omega_2 t_n}}{\omega_2 - \omega_1} \right) =$$

$$= -p_n \frac{ie^{-ikx_n}}{\rho(\omega_1 - \omega_2)} \left(e^{-i\omega_1 t_n} - e^{-i\omega_2 t_n} \right).$$
(11)

Следует отметить, что при некоторых k корни ω_1 и ω_2 совпадают, и значение интеграла (10) отличается от (11). Но это может произойти не более чем в четырех точках k^* , причем значение интеграла в этих точках останется конечным, что несущественно для последующего обратного преобразования Фурье по координате вследствие свойств интеграла Римана (более того, можно показать, что в пределе при $k \to k^*$ значение интеграла (11) стремится к значению (10) при $\omega_1 = \omega_2$, то есть эта особенность является устранимой).

В итоге мы можем получить слагаемое, отвечающее *n*-ому удару:

$$h_{kn} = -p_n \frac{i}{\rho(\omega_1 - \omega_2)} \left(e^{i\omega_1(t - t_n)} - e^{i\omega_1(t - t_n)} \right) e^{-ix_n k} \theta(t - t_n).$$

Применим обратное преобразование Фурье по координате к *h_{kn}*:

$$h_n = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} -p_n \frac{i}{\rho(\omega_1 - \omega_2)} \left(e^{i\omega_1(t - t_n)} - e^{i\omega_1(t - t_n)} \right) \theta(t - t_n) e^{-ix_n k} e^{ikx} \, dk.$$
(12)

Введем обозначение

$$A = \sqrt{-\mu^2 k^2 + \rho(\alpha k^4 + \beta)}.$$

Разбивая интеграл (12) на два по промежуткам $(-\infty, 0)$ и $(0, +\infty)$ соответственно, раскрывая модуль, стоящий в ω_1 , ω_2 , заменяя переменную интегрирования k в первом

интеграле на -k и меняя пределы интегрирования, получаем следующее выражение для h_n :

$$h_n = \frac{p_n}{\pi} \theta(t - t_n) \int_0^\infty \frac{\sin\left(\frac{A(t - t_n)}{\rho}\right)}{A} e^{-\frac{\mu k(t - t_n)}{\rho}} \cos(k(x - x_n)) dk,$$
(13)
$$A = \sqrt{-\mu^2 k^2 + \rho(\alpha k^4 + \beta)}.$$

Интеграл (13) сходится. Действительно, при k таких, что $A \to 0$

$$\frac{\sin\left(\frac{A(t-t_n)}{\rho}\right)}{A} \xrightarrow[A \to 0]{} \frac{t-t_n}{\rho},$$

поэтому в точках, где A = 0, функцию можно доопределить значением $\frac{t-t_n}{\rho}$. Сходимость на бесконечности обеспечивается затухающей экспонентой $e^{-\frac{\mu k(t-t_n)}{\rho}}$.

Положим, что начальная конфигурация пластины тривиальна, т.е. она находится в положении равновесия. Тогда решение однородного уравнения (5) будет равно нулю. Решение неоднородного уравнения (3) будет складываться из слагаемых вида (13):

$$h(x,t) = \frac{1}{\pi} \sum_{n} p_n \theta(t-t_n) \int_{0}^{\infty} \frac{\sin\left(\frac{A(t-t_n)}{\rho}\right)}{A} e^{-\frac{\mu k(t-t_n)}{\rho}} \cos(k(x-x_n)) \, dk, \tag{14}$$

rge $A = \sqrt{-\mu^2 k^2 + \rho(\alpha k^4 + \beta)}.$

3. Компьютерное моделирование поведения пластинки

Полученное выражение (14) можно использовать для компьютерного моделирования поведения пластинки.

Прежде всего был детально изучен отклик на удар одной молекулы. Из (14) видно, что максимальная амплитуда колебаний наблюдается в точке удара ($x = x_n$). Положив $x_n = 0$, $t_n = 0$, можно получить график зависимости амплитуды $h_n(0,t)$ в точке удара от времени (рис. 1).

По графику можно оценить период колебаний пластинки, возбужденных ударом одной молекулы, он составляет приблизительно $3 \cdot 10^{-14}$ с.

Исходя из этих данных была построена временная сетка от 0 с до 10^{-12} с с шагом $3 \cdot 10^{-15}$ с, т. е. примерно 1/10 периода колебаний пластинки вследствие одного удара молекулы. Пространственная сетка была выбрана от $-1 \cdot 10^{-9}$ м до $1 \cdot 10^{-9}$ м относительно координаты удара с шагом $1 \cdot 10^{-11}$ м. На узлах этих сеток было посчитано смещение пластинки вследствие одного удара (14).

Так как задача линейна, то решение складывается из откликов на удары отдельных молекул, поэтому поведение пластинки можно моделировать как сумму разнесенных по координате и по времени откликов на удар одной молекулы.

Было проведено моделирование 1200 ударов в случайное время в случайном месте на конечном отрезке. Нормальная компонента скорости каждой отдельной молекулы имела максвелловское распределение. На основании этого моделирования можно судить о поведении пластинки (рис. 2).

Исследуем полную энергию пластинки

$$E = w \int \left(\frac{\rho'}{2}(\partial_t h)^2 + \frac{E\delta^3}{24}(\partial_{xx}^2 h - k_0)^2 + \pi n^2 a^2 \varepsilon \left[\frac{1}{5}\left(\frac{H+h}{a}\right)^{-10} - \left(\frac{H+h}{a}\right)^{-4}\right]\right) dx.$$



РИС. 1. Зависимость максимальной амплитуды пластинки от времени вследствие одного удара



Рис. 2. (а) Конфигурация пластинки $t = 3 \cdot 10^{-12} c$. (б) Конфигурация пластинки $t = 3.003 \cdot 10^{-12} c$

Было проведено 500 опытов по моделированию поведения пластинки. На основании этих данных можно построить функцию E_m , равную максимальному значению энергии, которое достигалось за определенный отрезок времени:

$$E_m(t) = \max_{t' \leqslant t} E(t').$$

Теперь осредним функцию $E_m(t)$ по всем опытам. Переведя время в логарифмическую шкалу ($t_{log} = \ln t$), можно обнаружить, что зависимость времени от максимальной энергии, накопленной за это время, имеет экспоненциальный вид. Сама зависимость и аппроксимирующая ее прямая представлены на рис. 3.

Полученный результат согласуется с кинетической теорией прочности, из которой известно (см. [5]), что среднее время τ_f между двумя последовательными тепловыми флуктуациями, придающими конкретному атому твердого тела энергию E_f , равно

$$\tau_f \approx \tau_0 \exp(E_f/kT),$$

И. Ф. Мелихов, С.А. Чивилихин



РИС. 3. График логарифма времени в зависимости от E_m

где τ_0 — средний период тепловых колебаний атомов. Исходя из этого, можно предположить, что отрыв нанослоя от подложки происходит именно за счет тепловых флуктуаций атомов, составляющих нанослой.

Используя аппроксимирующую прямую на рис. 3, можно экстраполировать значения энергии в зависимости от времени и оценить время отрыва пластинки. Сделаем достаточно грубую оценку энергии, необходимой для отрыва части пластинки:

$$E^* = \varepsilon n S,$$

где ε — энергия связи частиц, n — поверхностная концентрация молекул пластинки, S — площадь оторвавшегося участка.

Тогда время отрыва пластинки можно будет найти по формуле:

$$t = e^{aE^* + b},\tag{15}$$

где *a*, *b* – коэффициенты аппроксимирующей прямой.

Согласно численному эксперименту, время отрыва пластинки составляет величину порядка 1 часа, что близко к значению, наблюдаемому на практике.

Стоит отметить, что при большой длине оторвавшегося участка линейное приближение уже не обеспечивает достаточной точности.

Заключение

Данная работа посвящена исследованию начальной стадии скручивания наносвитка. В работе была получена модель поведения нанослоя в вязкой жидкости, изучены колебания пластинки под действием ударов молекул. В результате исследований было получено аналитическое выражение для деформации пластинки в произвольный момент времени.

Благодаря моделированию множества случайных ударов молекул, была получена качественная картина поведения нанопластинки в вязкой жидкости и зависимость энергии пластинки от времени. На основании методов кинетической теории прочности была найдена грубая оценка времени отрыва нанослоя от пластинки.
Данную работу можно развивать в нескольких направлениях. Во-первых, можно рассматривать линейное приближение двумерной модели пластинки. Возможно, в ходе такого исследования удастся объяснить образование наноконусов. Во-вторых, в рамках одномерной модели, можно рассмотреть квадратичное приближение колебаний пластинки, которое даст более точное описание конфигурации пластинки и позволит сделать более точную оценку времени отрыва нанослоя от подложки.

Работа поддержана в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (контракты Р689 NK-526P, 14.740.11.0879 и 16.740.11.0030, грант 2012-1.2.2-12-000-1001-047), грантом РФФИ 11-08-00267 и ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научного и технологического комплекса России 2007-2013» (контракт 07.514.11.4146).

Литература

- [1] Чивилихин С. А., Попов И. Ю., Гусаров В. В. Динамика скручивания нанотрубок в вязкой жидкости // Доклады Академии наук. – 2007. – №2. – С.201–203.
- [2] Чивилихин С. А., Попов И. Ю., Блинова И. В., Кириллова С. А., Коновалов А. С., Облогин С. И., Тишкин В. О., Чернов И. А., Гусаров В. В. Моделирование процессов формирования наноразмерных свитков // Физика и химия стекла. – 2007. – Т.33, №4. – С.442–448.
- [3] Дьячкова А. В., Альфимов А. В., Арысланова Е. М., Чивилихин С. А. Теоретическое исследование отрыва двойного напряженного нанослоя от подложки // 14-я научная молодежная школа «Физика и технология микро- и наносистем» 24-25 ноября 2011 г. Санкт-Петербург. Тезисы докладов. — С.58.
- [4] Чивилихин С. А. Релаксация малых возмущений плоской поверхности высоковязкой жидкости // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2012. – Т.3, №4. – С. 54–65.
- [5] Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. К. Кинетическая природа прочности твердых тел // Успехи физических наук. 1971. Т.106, №2 С.193–228.
- [6] Принц В. Я. Трехмерные самоформирующиеся наноструктуры на основе свободных напряженных гетеропленок // Известия вузов. Физика. 2003. Т.46, №6. С.35–43.

THE SMALL NANOLAYER'S OSCILLATIONS AT THE FIRST STEPS OF CURVING NANOROLL

I.F. Melikhov, S.A. Chivilikhin

The article deals with one-dimension model of nanolayer dynamics. Nanolayer is assumed to be infinitive and put into viscous fluid. The model takes into account van der Waals force between the nanolayer and the substrate, forces of internal layer's stress, fluids forces and collision with fluids' molecules. The layer's oscillations were studied, and analytical expression for layer's deformation at arbitrary time was found. Also the computer modeling was done and the estimation on the time of layer's separation was given.

Keywords: nanoroll curving, Stokes flow, Fourier transform, computer modeling.

Ivan Melikhov – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, student, ivan.melikhov@gmail.com

Sergey Chivilikhin – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, associate professor, PhD, senior scientist, sergey.chivilikhin@gmail.com

ЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ КВАНТОВЫЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ

Г.П. Мирошниченко

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

gpmirosh@gmail.com

Представлен обзор работ за последнее десятилетие, где разработан протокол линейных оптических квантовых вычислений, экспериментально продемонстрировано функционирование отдельных компонентов, предложены усовершенствования оптической архитектуры первоначально введенного в 2001 году протокола, а также дана оценка его отказоустойчивости.

Ключевые слова: оптическая квантовая информатика, линейные оптические квантовые вычисления, почти детерминированная квантовая телепортация, квантовые коды коррекции ошибок.

1. Введение

Любое направление деятельности человека связано с использованием информации. Раздел науки – информатика – занимается изучением методов передачи, хранения, обработки информации. Информация должна долго храниться, передаваться без искажений, обрабатываться быстро и без потерь. Идет постоянное совершенствование методов информатики. В дополнение к классической информатике развивается новое направление квантовая информатика. Число научных работ по этому направлению неуклонно растет. Ясно, что классическая информатика не может обойтись без квантовых законов, так как все процессы так или иначе ими определяются. Достаточно вспомнить такие приборы информатики, как современные компьютеры, работа которых основана на квантовых законах поведения носителей в полупроводниках, поведения спиновых степеней свободы в магнитном поле и так далее. И тем не менее это классический компьютер. То есть сложная электрическая схема, содержащая макроскопические базисные нелинейные элементы — биты имеющие два устойчивых логических классических состояния (значение тока, напряжения, намагниченности) и набор универсальных вентилей — гейтов — служащих для управления битами. Универсальный классический компьютер – это машина, работающая по принципу машины Тьюринга [1], имеющей программное управление, память, пошаговый способ действий, в которой логические операции производятся с классическими булевыми состояниями, отображающими одну совокупность состояний битов в другую совокупность булевых состояний.

Квантовая информатика предлагает принципиально новый подход к информационным процессам. Первые идеи нового подхода связывают с работами Ю.И. Манина [2] и Р. Феймана [3]. Естественно, человек потребляет информацию, представленную в классической форме. В квантовой информатике предлагается эту классическую информацию отобразить (записать, скопировать) в квантовые состояния квантовых элементарных носителей – кубитов, каждый из которых действует в 2-мерном гильбертовом пространстве. Затем над этим когерентным квантовым состоянием квантового регистра предлагается одновременно производить квантовые унитарные операции согласно опять таки квантовому алгоритму. Этот алгоритм или протокол позволяет преобразовать, передать, запомнить квантовое состояние, а затем, с помощью набора квантовых измерений, превратить преобразованную квантовую информацию в классическую, для ее осмысления человеком.

Итак, для функционирования квантовой информатики необходим софт – алгоритмы, программы, протоколы и хард — конкретная физическая реализация кубитов и соответствующих квантовых гейтов (квантовый логический базис). Предложено несколько направлений реализации квантовых битов информации. Основные из них, это: ионы или атомы в оптоэлектронных лазерных ловушках. В ловушку можно поместить два или большее число ионов на расстоянии несколько микрон друг от друга и управлять каждым из них в отдельности. Организовать взаимодействие между ионами можно, используя коллективные колебательные моды ионов [4]. Это ядерные спины в молекулах жидкости. Для создания логического базиса можно использовать последовательности импульсов магнитного поля. В этом случае используется хорошо разработанная экспериментальная техника ядерного магнитного резонанса. Экспериментально продемонстрирована возможность когерентного управления системой из пяти ЯМР-кубитов – пока рекордное достижение в физике квантовых вычислений [5]. Это мезоскопические твердотельные системы, например, мезоскопические сверхпроводники. Экспериментально реализован зарядовый кубит. Такая система получила название single Cooper-pair box, или SCPB [6]. Это фазовые кубиты [7] – джозефсоновские кубиты, состояния которых различаются по токам в переходах. Это состояния примесей в кремнии [8] и квантовых точек в полупроводниковых гетероструктурах [9]. Это «топологически устойчивые» кубиты, предложенные А. Китаевым в 1997 году [10]. Наконец 11 мая 2011 года представлен компьютер D-Wave One, созданный на базе 128-кубитного процессора.

Существует и успешно развивается альтернативное направление к полупроводниковой кремниевой вычислительной базе [11]. Это направление разрабатывает классические оптические процессоры и компьютеры, где, вместо потока электронов, как в кремниевых чипах, используется поток фотонов — лазерное диодное излучение, параметры которого фаза, амплитуда, поляризация — модулируются электрооптическими, волноводными (и другими) модуляторами, преобразующими информацию, передаваемую по световому лучу. Биты создаются на основе бистабильных нелинейных оптических устройств (резонаторов Фабри-Перро, интерференционных волноводных модуляторов, полупроводниковых квантовых точек и т.д.). В 2003 году компания Lenslet создала первый в мире гибридный (ядро процессора — оптическое, а входная и выходная информация электронная) оптический коммерческий процессор EnLight256, производительностью в 8×10^{12} операций в секунду. Ядро процессора — оптическая матрица VMM, представляет собой пространственный пиксельный модулятор, осуществляет векторно-матричную логику. Огромная производительность и параллельность вычислений — существенные достоинства этих машин.

Принципы квантовой оптики, рассматривающей свет, как квантовый объект, могут быть применены и для целей квантовой информатики. Это направление естественно назвать оптическая квантовая информатика. Здесь носителями квантовой информации являются квантовые степени свободы квантов света — фотонов (поляризация, волновой вектор, временной центр фотонного пакета, фаза и другие). Существует направление, в рамках которого логический базис гейтов в оптической квантовой информатике строится на основе линейных оптических элементов и фотодетекторов. По этому направлению развивается квантовые коммуникации и линейные оптические квантовые вычисления (ЛОКВ). И об этом направлении пойдет речь ниже.

2. Преобразование вычислительного базиса с помощью линейных оптических элементов

Вторичное квантование электромагнитного излучения (в гамильтоновом подходе) начинается с выбора модового базиса с помощью решения волнового уравнения в объеме, где распространяются световые волны (с соответствующими граничными условиями) и введения операторов рождения и уничтожения квантов света — фотонов, носящих квантовые индексы рассматриваемых мод [12]. Это бозе - операторы с коммутационным соотношением алгебры Гейзенберга-Вейля

$$\left[\widehat{a},\widehat{a}^{\dagger}\right] = 1, \quad \left[\widehat{a},\widehat{a}\right] = 0, \quad \left[\widehat{a}^{\dagger},\widehat{a}^{\dagger}\right] = 0$$

$$\tag{1}$$

Линейные оптические элементы оптических сетей являются пассивными устройствами, сохраняющими число распространяющихся фотонов, и служат для создания интерференции оптических состояний. Каждый оптический элемент имеет вход и выход (один или несколько), и правило преобразования операторов мод с входа на выход имеет (линейный) вид

$$\widehat{b}_{j}^{\dagger} = \sum_{k} M_{j,k} \widehat{a}_{k}^{\dagger}$$
⁽²⁾

Здесь унитарная матрица $M_{j,k}$ определяется с помощью унитарной матрицы U, определяемой эффективным гамильтонианом элемента H, с помощью соотношения

$$\hat{b}_{j}^{\dagger} = U\hat{a}_{j}^{\dagger}U^{\dagger}, \quad U = \exp\left(i\theta H\right)$$
(3)

Квантовое состояние мод преобразуется с входа элемента на выход согласно правила

$$|\varphi_{out}\rangle = U \,|\varphi_{in}\rangle \tag{4}$$

Основными линейными оптическими элементами, используемыми в протоколах ЛОКВ, являются фазовращатель и светоделитель. Гамильтониан фазовращателя (один вход и один выход j = 1) имеет вид

$$H_{PS} = \hat{a}_{j}^{\dagger} \hat{a}_{j}, \quad |n\rangle_{out} = U_{PS} |n\rangle_{in} = \exp(i\theta n) |n\rangle_{in}, \quad M_{j,k}^{PS} = \exp(i\theta) \,\delta_{j,k} \tag{5}$$

Здесь $|n\rangle$, n = 0, 1, 2.... - фоковский базис. Гамильтониан светоделителя (два входа и два выхода, <math>j = 1, 2) имеет вид

$$H_{BS} = \exp\left(i\vartheta\right)\hat{a}_1^{\dagger}\hat{a}_2 + (h.c.) \tag{6}$$

Матрица (2) имеет вид

$$M^{BS} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \exp(-i\vartheta)\sin\theta \\ -\exp(i\vartheta)\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}$$
(7)

Оптическая схема, описываемая унитарной матрицей размерности N, представляет собой N модовый интерферометр, состоящий из N(N+1)/2 светоделителей (7) и фазовращателей (5). Такое устройство, как было показано [13], может совершать любую унитарную операцию (2) над N оптическими модами (рис. 1 взят из работы [14])

Унитарная матрица $M_{j,k}$ интерферометра рис.1 размерности $N \times N$ разбивается на произведение матриц $N \times N$, отвечающих каждому светоделителю схемы $M_{(p,q)}^{BS}$ (здесь индексы p,q обозначают номера мод, связанных данным светоделителем), и диагональной матрицы D фазовращателей N мод

$$M = \left(M_{(N,N-1)}^{BS} \cdot M_{(N,N-2)}^{BS} \cdot M_{(N,1)}^{BS} \cdot M_{(N-1,N-2)}^{BS} \cdot M_{(2,1)}^{BS} \cdot D\right)^{-1}$$
(8)

Матрица $M_{(p,q)}^{BS}$ — это единичная матрица размерности $N \times N$, где в элементы с номерами строк и столбцов, взятых из множества $\{p,q\}$, вставлены соответствующие элементы



Рис. 1. N — портовый интерферометр, способный выполнить любую унитарную (из группы U(N)) операцию над N оптическими модами. Обозначения линейных оптических элементов: горизонтальные прямоугольники — светоделители, наклонные прямоугольники — фазовые пластинки

матрицы (7) (с соответствующими данному светоделителю углами). Например, для N=3, матрица $M^{BS}_{(3,1)}$ имеет вид

$$M_{(3,1)}^{BS} = \begin{pmatrix} \cos\theta & 0 & \exp(-i\vartheta)\sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\exp(i\vartheta)\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{pmatrix}$$
(9)

С помощью светоделителя двухмодовый фоковский вектор $|1,1\rangle_{in}$ преобразуется по правилу

$$|1,1\rangle_{out} = -\sqrt{2}e^{i\vartheta}\cos\theta\sin\theta |2,0\rangle_{in} + \left(\cos^2\theta - \sin^2\theta\right)|1,1\rangle_{in} + \sqrt{2}e^{-i\vartheta}\cos\theta\sin\theta |0,2\rangle_{in}$$
(10)

Векторы $|1,0\rangle_{in}, |0,1\rangle_{in}$ преобразуются

$$|1,0\rangle_{out} = \cos\theta |1,0\rangle_{in} + e^{-i\vartheta} \sin\theta |0,1\rangle_{in} |0,1\rangle_{out} = \cos\theta |0,1\rangle_{in} - e^{i\vartheta} \sin\theta |1,0\rangle_{in}$$

$$(11)$$

Поперечные моды излучения могут различаться по поляризациям. Общеприняты обозначения ($n_H(n_V) - n$ фотонов горизонтально (вертикально) поляризованы)

$$|H\rangle \equiv |1_H, 0_V\rangle, \quad |V\rangle \equiv |0_H, 1_V\rangle, \quad |F\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|H\rangle + |V\rangle\right), \quad |S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|V\rangle - |H\rangle\right)$$
(12)

Преобразования (11) для поляризаций осуществляются поляризаторами по правилу

$$\begin{aligned} |H\rangle_{out} &= \cos\theta \,|H\rangle_{in} + e^{-i\vartheta} \sin\theta \,|V\rangle_{in} \,, \\ |V\rangle_{out} &= \cos\theta \,|V\rangle_{in} - e^{i\vartheta} \sin\theta \,|H\rangle_{in} \end{aligned}$$
(13)

и поляризационными светоделителями — горизонтальными и наклонными, с двумя входами 1 и 2 (HV-PBS и FS-PBS), по правилу

$$|H_1\rangle_{out} = |H_1\rangle_{in}, \ |H_2\rangle_{out} = |H_2\rangle_{in}, \ |V_1\rangle_{out} = |V_2\rangle_{in}, \ |V_2\rangle_{out} = |V_1\rangle_{in}, |F_1\rangle_{out} = |F_1\rangle_{in}, \ |F_2\rangle_{out} = |F_2\rangle_{in}, \ |S_1\rangle_{out} = |S_2\rangle_{in}, \ |S_2\rangle_{out} = |S_1\rangle_{in}$$
(14)

Формулы (11) и (13) математически эквивалентны, и при определении вычислительного базиса определяют так называемые поляризационную (13) и двухрельсовую (11) логики, с помощью которых можно сформировать любые однокубитовые операции. С помощью линейных оптических операций можно конструировать обширные оптические сети, вычислительные циклы, где имеется входное состояние вовлеченных в процесс мод, и конечное их состояние, свойства которого изучаются с помощью квантовых измерений.

Вышеприведенные формулы переписываются на логическом языке, при определении квантовых битов информации – кубитов. Кубит это базис SU(2) группы. Для ее реализации можно использовать пространственные моды (различающиеся волновым вектором) и поляризационные моды, различающиеся типом поляризации. В качестве кубита со значением «0» («1») в двурельсовой кодировке выбирают

$$|0\rangle_{c} = |1,0\rangle \quad (|1\rangle_{c} = |0,1\rangle) \tag{15}$$

(один фотон в первой пространственной моде и ноль фотонов во второй и наоборот). В поляризационной кодировке выбирают кубиты со значением «0» («1»)

$$|0\rangle_c = |H\rangle \quad (|1\rangle_c = |V\rangle). \tag{16}$$

Для построения логического базиса необходимы и двухкубитовые операции. Но с помощью линейной оптики нельзя построить перепутанные состояния кубитов (15), (16) детерминистическим образом [15]. Если же поменять кодировку, например, взяв кубиты со значением «0» («1»)

$$|0\rangle_{c} = |0\rangle \quad (|1\rangle_{c} = |1\rangle) \tag{17}$$

то двухкубитная операция легко совершается с помощью светоделителя (один фотон на одном входе, ноль фотонов на противоположном входе) так как такая операция сохраняет число фотонов. Но однокубитная операция общего вида средствами линейной оптики не совершается детерминистически. Авторы Книлл, Лафламме, Милбурн предложили вводить нелинейность для совершения двухкубитных операций с помощью квантовых измерений над вспомогательными модами [20]. Но тогда такие операции становятся вероятностными.

3. Элементы немасштабируемого протокола ЛОКВ

Первые предложения по ЛОКВ сформулированы в работе [16]. Здесь оптический квантовый компьютер конструировался как сеть из N оптических мод, каждая из которых представляет собой битовую струну, которой приписывается значение «0» или «1». Каждая мода имеет обозначение из последовательности нулей и единиц в двоичном коде. Если число кубитов n, то число мод $N \approx 2^n$. В сеть запускается один фотон, который находится в суперпозиции N мод. Занятая фотоном мода (битовая струна) определяет текущее состояние регистра. Легко построить полный вычислительный одно и двухкубитовый базис в таком оптическом компьютере [17]. Но два обстоятельства требуют рассматривать такое устройство, как модель полуклассического компьютера. Во первых это не масштабируемый вариант, то есть для совершения любой логической операции над одним кубитом сети требуется применить $N \approx 2^n$ линейных оптических элементов, то есть такой протокол требует экспоненциально большое (по числу кубитов) число ресурсов. Ускорение, связанное с параллельностью действия «съедается» экспоненциально большим количеством элементов. Во вторых, суперпозиция одного фотона в N модах, это по существу классическая суперпозиция одиночного импульса света, так как уравнение движения одного фотона формально совпадают с классическими уравнениями Максвелла. Такой интерференционный квантовый эффект, как двухфотонный Hong-Ou-Mandel эффект [18] в данном случае отсутствует. Второй протокол оптических квантовых вычислений связан с предложением использования керровской нелинейности среды [19] для конструирования двухкубитных операций над оптическими кубитами. Гамильтониан вещества с кросс-керровской нелинейностью можно представить в виде

$$H_{Kerr} = \hat{a}_a^{\dagger} \cdot \hat{a}_a \cdot \hat{a}_b^{\dagger} \cdot \hat{a}_b \tag{18}$$

Здесь а и b – две взаимодействующие через нелинейность среды моды излучения. Операторы мод преобразуются (3) в среде согласно соотношению

$$\widehat{a}_{a'} = \exp\left(-i\theta\widehat{a}_b^{\dagger}\cdot\widehat{a}_b\right)\widehat{a}_a, \quad \widehat{a}_{b'} = \exp\left(-i\theta\widehat{a}_a^{\dagger}\cdot\widehat{a}_a\right)\widehat{a}_b \tag{19}$$

С помощью соединенных через нелинейную среду двух интерферометров Маха-Цандера (использующих поляризационные светоделители (14)) можно получить двухкубитную операцию CZ, где кубиты выполнены в поляризационной кодировке (рис.2 взят из работы [17]).



Рис. 2. Протокол двухкубитной операции CZ на двух связанных через кросскерровскую нелинейность интерферометров Маха-Цандера. Прямоугольник в центре — кросскерровская среда, обеспечивающая сдвиг фаз на θ ; a, b — однофотонные входы, a', b' — однофотонные выходы; прямоугольники по краям — поляризационные светоделители, работающие по схеме (14). Вычислительный базис представлен в поляризационной горизонтальной кодировке (12)

Схема на рис.2 создает операцию CZ, матрица которой, в вычислительном базисе, имеет вид

$$W_{CZ} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$
(20)

Эта матрица действует на базисные двухкубитные векторы $|0,0\rangle_c$, $|0,1\rangle_c$, $|1,0\rangle_c$, $|1,1\rangle_c$ (16), записанные в координатной форме

$$|0\rangle_{c} = \begin{pmatrix} 1\\0 \end{pmatrix}, \ |1\rangle_{c} = \begin{pmatrix} 0\\1 \end{pmatrix}, \ |n,m\rangle_{c} = |n\rangle_{c} \otimes |m\rangle_{c}$$
(21)

Здесь \otimes — знак прямого произведения векторов. Трудность реализации протокола с керровской нелинейностью связана с малостью параметра нелинейности и необходимостью использования больших оптических путей для создания сдвига фаз $\theta = \pi$, что, в свою очередь, приводит к уменьшению соотношения сигнал-шум на выходе.

4. Телепортационный протокол ЛОКВ Knill-Laflamme-Milburn

Альтернативные протоколы для ЛОКВ состоят в том, что вместо того, чтобы строить многокубитные вычисления с одним фотоном в сети, можно закодировать кубит в один фотон, занимающий две оптические моды (поляризационные, пространственные или другие). Масщтабируемый (число ресурсов полиномиально зависит от количества битов) протокол ЛОКВ предложен в работе [20] Протокол Книлла, Лафламме, Милбурна основан на линейных оптических элементах, фотодетекторах, вероятностном гейте CZ (20), основанном на гейте NS, методе телепортации вероятностного гейта в вычислительную цепь для достижения высокой вероятности успешного срабатывания гейта, и протокола, корректирующего ошибки гейта. Рассмотрим работу вероятностного гейта NS. Оптическая схема гейта NS представлена на рис.3 (взятого из работы [17])



Рис. 3. Вероятностный гейт NS, имеющий входную моду в состоянии $|\psi\rangle$, выходную моду в состоянии $|\psi'\rangle$, три светоделителя с коэффициентами пропускания $\eta_1 = \eta_3 = \frac{1}{4-2\sqrt{2}}, \quad \eta_2 = 3 - 2\sqrt{2},$ два (идеальных) фотодетектора, различающие фоковские состояния $|n\rangle$ с числами фотонов 0,1,2,3. и двух вспомогательных мод в состояниях $|0\rangle$ и $|1\rangle$. Конфигурация успешного события показана на рисунке

Правильная работа NS гейта состоит в следующем преобразовании состояния входной моды

$$|\psi'\rangle = \alpha |0\rangle + \beta |1\rangle - \gamma |2\rangle = W_{NS} |\psi\rangle = W_{NS} (\alpha |0\rangle + \beta |1\rangle + \gamma |2\rangle)$$
(22)

Если детекторы, контролирующие состояния вспомогательных мод, обнаружат одновременно один фотон в первой вспомогательной моде и ноль фотонов во второй, то такая конфигурация срабатывания «переведет» состояние входной моды в требуемое, согласно протокола (22). Вероятность такого события равна $\frac{1}{4}$ С помощью гейта NS предлагается протокол гейта CZ, оптическая схема которого приводится на рис.4. взятом из работы [17]

На входы CZ гейта подаются два фотона в произвольных состояниях (в двухрельсовой кодировке (15))

$$|\psi\rangle_1 \otimes |\varphi\rangle_2 = (\alpha |0,1\rangle_1 + \beta |1,0\rangle_1) \otimes (\gamma |0,1\rangle_2 + \delta |1,0\rangle_2)$$
(23)

Гейт вводит сдвиг фаз, равный π , в состоянии $|1,0\rangle_1 \otimes |1,0\rangle_2$, оставляя прочие базисные векторы без изменения. Как следствие, совершается вероятностная операция CZ с матрицей



РИС. 4. Оптическая схема двухкубитного CZ гейта, имеющего два однокубитных входа (входные состояния кубитов $|\psi\rangle_1$ и $|\varphi\rangle_2$, выходное двухкубитное перепутанное состояние $|\Phi\rangle_{1,2}$). Схема содержит два светоделителя с коэффициентом пропускания $\frac{1}{\sqrt{2}}$ и два гейта NS

(20) в вычислительном базисе, то есть факторизованное состояние $|\psi\rangle_1 \otimes |\varphi\rangle_2$ переходит в перепутанное

$$|\Phi\rangle_{1,2} = \alpha\gamma |0,1,0,1\rangle_{1,2} + \alpha\delta |0,1,1,0\rangle_{1,2} + \beta\gamma |1,0,0,1\rangle_{1,2} - \beta\delta |1,0,1,0\rangle_{1,2}$$
(24)

Вероятность такого гейта равна $\frac{1}{16}$. CZ — это основной двухкубитный гейт, с помощью которого, а также с помощью однокубитных гейтов, можно построить полный логический базис ЛОКВ. Основная проблема состоит в малой вероятности успешного результата в работе этой схемы. Ряд альтернативных предложений по вероятностному гейту NS не существенно улучшают его возможности.

В протоколе Книлла, Лафламме, Милбурна присутствует еще одна находка, которую иногда называют «телепортационный трюк». Суть ее состоит в следующем. Протокол телепортации состояния первой моды удобно кратко записать в виде

$$|\psi\rangle_1 \otimes |\Psi_{00}\rangle_{2,3} \to X_3^n Z_3^m |\psi\rangle_3 \otimes |\Psi_{nm}\rangle_{1,2}$$
⁽²⁵⁾

Здесь белловское состояние $|\Psi_{00}\rangle_{2,3}$ второй и третьей моды (в измерительном базисе, индекс с удален)

$$|\Psi_{00}\rangle_{2,3} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|00\rangle_{23} + |11\rangle_{23}\right) \tag{26}$$

X, Y, Z — обозначения однокубитных матриц Паули σ_x , σ_y , σ_z соответствующей моды, nm = 0,1. Запись (25) означает, что после белловского измерения, результат которого задается парой чисел nm = 0,1, обнаружившего моды 1 и 2 в белловском состоянии $|\Psi_{nm}\rangle_{1,2}$, входное состояние трех мод (левая часть формулы (25)) переходит в выходное состояние (правая часть формулы (25)). Состояние $|\psi\rangle_1$ первой моды телепортируется (с точностью до известного однокубитного поворота) в состояние третьей моды $|\psi\rangle_3$ Подействуем трехмодовой унитарной операцией

$$W_{123} = I_1 \otimes I_2 \otimes U_3 \tag{27}$$

где U_3 - произвольная унитарная операция, I_1 , I_2 - тождественные операции, на входное состояние протокола, получим

$$W_{123} |\psi\rangle_1 \otimes |\Psi_{00}\rangle_{2,3} \to U_3 X_3^n Z_3^m |\psi\rangle_3 \otimes |\Psi_{nm}\rangle_{1,2}$$

$$\tag{28}$$

Формула (28) определяет выходное состояние протокола

$$|\psi_{out}\rangle = UX^n Z^m |\psi\rangle \tag{29}$$

Далее, на моду 3 можно подействовать компенсирующим преобразованием, получим протокол телепортации гейта U

$$|\psi_{out}\rangle = Z^{-m} X^{-n} U X^n Z^m |\psi\rangle = \tilde{U} |\psi\rangle$$
(30)

Другими словами, гейт U не применяется прямо к третьей моде, а телепортируется по ЭПР каналу, и эту процедуру можно рассматривать как процедуру приготовления состояния третьей моды, а не как процедуру действия на нее гейта. Существенный момент протокола, это возможность выполнения полного белловского измерения над 1 и 2 модами. Формула (30) описывает протокол телепортации однокубитного гейта. По аналогии можно построить протокол телепортации двухкубитного гейта. Для этого нужны два ЭПР канала, по которым телепортируется соответствующий кубит, и к четырехкубитному каналу применим двухкубитную операцию, которую надо телепортировать. Двойной телепортационный протокол запишется в виде

$$|\psi\rangle_{1} \otimes |\psi_{00}\rangle_{23} \otimes |\psi_{00}\rangle_{45} \otimes |\varphi\rangle_{6} \to X_{3}^{n} Z_{3}^{m} |\psi\rangle_{3} \otimes X_{4}^{k} Z_{4}^{l} |\varphi\rangle_{4} \otimes |\Psi_{nm}\rangle_{1,2} \otimes |\Psi_{kl}\rangle_{56}$$
(31)

Применим двухкубитный гейт U_{34} к 3 и 4 модам, получим протокол телепортации двухкубитного гейта

$$|\psi_{out}\rangle = U_{34} \cdot X_3^n Z_3^m \otimes X_4^k Z_4^l |\psi,\varphi\rangle_{34}$$
(32)

Нас будет интересовать случай, когда $U_{34} = W_{CZ}$ (20). Получаем протокол телепортации CZ гейта. На рис.5. взятом из работы [17], изображена оптическая схема протокола телепортации CZ гейта



Рис. 5. Схема протокола телепортации СZ гейта. Прямоугольники В — полные белловские анализаторы двух двухкубитных состояний, прямоугольники X, Z — компенсирующие (в зависимости от результата белловского измерения) однокубитные матрицы Паули, пунктирные стрелки — управления компенсирующими преобразованиями в зависимости от классического исхода измерений. Выделенная пунктиром область — область приготовления двух ЭПР каналов, на которые действует двухкубитная CZ операция (изображенная жирными точками, соединенными жирной линией)

Линейные оптические квантовые вычисления

Привлекательность данного протокола состоит в том, что разделяются области приготовления ЭПР каналов и области действия гейта. Так, если даже гейт СZ вероятностный, то можно заранее приготовить в квантовой памяти достаточное число четырехкубитных ЭПР каналов, к которым применена сработавшая операция CZ. На рис. 5 этот заранее приготовленный канал выделен пунктирной областью приготовления. Затем, в нужный момент, запускаются белловские анализаторы, и на выходе устройства получаем требуемый результат

$$|\Psi\rangle_{aut} = W_{CZ} |\phi_1, \phi_2\rangle \tag{33}$$

Так работает «телепортационный трюк» Книлла, Лафламме, Милбурна. Тем не менее данный протокол имеет существенный недостаток. Методами линейной оптики невозможно построить полный белловский анализатор [15] (альтернатива, тем не менее, существует [21]). А это означает, что мы возвращаемся снова к той же проблеме. Но теперь протокол становится вероятностным из-за свойств белловских анализаторов.

Протокол Книлла, Лафламме, Милбурна пытается справиться и с этой проблемой. Показано, что телепортация кубита с помощью неполных белловских измерений возможна с близкой к единице вероятностью, при условии, что в процессе участвуют много вспомогательных мод. На рис. 6, взятом из работы [22], представлена схема N — модовой телепортации состояния $|\psi\rangle = \alpha |0, 1\rangle_{0.a} + \beta |1, 0\rangle_{0.a}$, где $|0\rangle$, $|1\rangle$ — фоковские векторы.



РИС. 6. Схема N модовой телепортации состояния $|\psi\rangle = \alpha |0,1\rangle_{0,a} + \beta |1,0\rangle_{0,a}$ с вероятностью ошибки 1/N + 1. При срабатывании k детекторов, состояние $|\psi\rangle$ телепортируется в N+k.a моды (с точностью до фазового преобразования $\omega(\vec{n}), \vec{n} = (n_0, n_1...n_N)$ (где n_i – число детектированных фотонов в моде i))

В представленном протоколе используется N пар перепутанных мод, приготовленных в состоянии $|t_N\rangle$

$$|t_{N}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N+1}} \sum_{j=1}^{N} |1\rangle_{1} \otimes \dots |1\rangle_{j} \otimes |0\rangle_{j+1} \otimes \dots |0\rangle_{N} \otimes |0\rangle_{N+1} \otimes \dots |0\rangle_{N+j} \otimes |1\rangle_{N+j+1} \otimes \dots |1\rangle_{2N}$$
(34)

Кубиты вспомогательных мод кодируются на состояниях пары мод с номерами $\{j, N + j\}$, j = 1...N. Первые моды каждой пары и телепортируемая (нулевая) мода пропускаются через N+1 модовый преобразователь (линейное квантовое преобразование Фурье, N модовый интерферометр рис.1). Правило преобразования состояния пары мод j и kимеет вид (в формуле (2) матрица M переобозначена как матрица F_{N+1})

$$(F_{N+1})_{j,k} = \frac{1}{\sqrt{N+1}} \exp\left(2\pi i \frac{j \cdot k}{N+1}\right), \quad j,k = 0...N$$
 (35)

Такое преобразование «стирает» информацию о том по какому пути конкретные фотоны приходят на систему из N+1 детектора. Такое преобразование является обобщением преобразования (7) для двухкубитного светоделителя. Тогда, если идеальные, различающие фоковские состояния, N детекторов дали суммарный отсчет в k фотонов, где 0 < k < N+1, то исходное состояние мод 0,а будет телепортировано в состояние мод N+k, а. Тогда моды с номерами N+1... N+k-1, будут в состоянии вакуума $|0\rangle$, а моды с номерами N+k+1... 2N будут в состоянии $|1\rangle$. Можно ввести вектор распределения детектированных k фотонов по модам $\vec{n} = (n_0, n_1...n_N)$, $\sum_j n_j = k$. Тогда, для завершения протокола, необходимо

выполнить дополнительное фазовое преобразование моды N+k по формуле (см. рис. 6)

$$\omega\left(\vec{n}\right) = \exp\left(\frac{2\pi i}{N+1}N\sum_{j=0}^{j}n_j\right)$$
(36)

Для примера, матрица F_3 имеет вид

$$F_{3} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & \exp\left(\frac{2\pi i}{3}\right) & \exp\left(\frac{-2\pi i}{3}\right) \\ 1 & \exp\left(\frac{-2\pi i}{3}\right) & \exp\left(\frac{2\pi i}{3}\right) \end{pmatrix}$$
(37)

Другими словами, при обнаружении k фотонов можно заключить, что k мод отдали свои фотоны. Если у телепортируемой моды 0 детекторы «увидели» вакуумное состояние (заселенное с вероятностью $|\alpha|^2$), то это будет означать, что в моде с номером N+k присутствует точно 0 фотонов. Если у телепортируемой моды детекторы «увидели» однофотонное состояние (заселенное с вероятностью $|\beta|^2$), то это будет означать, что в моде с номером N+k присутствует точно 1 фотон. Это означает, что в состояние мод с номером N+k произошла телепортация состояния $|\psi\rangle$. Неудачными для протокола являются два события: $k = 0, \ k = N + 1$. Вероятность такой неудачи 1/N + 1. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим существенные для данных событий, слагаемые в прямом произведении $|\psi\rangle \otimes |t_N\rangle$ векторов на входе

$$\begin{aligned} |\psi\rangle \otimes |t_N\rangle &= \\ \left(\alpha |0,1\rangle_{0,a} + \beta |1,0\rangle_{0,a}\right) \otimes \left(|0...0\rangle_{1..N} \otimes |1..1\rangle_{N+1..2N} + |1...1\rangle_{1..N} \otimes |0..0\rangle_{N+1..2N} +\right) \end{aligned}$$
(38)

Из анализа этих слагаемых ясно, что если N+1 детектор не обнаружил ни одного фотона, то есть k=0, то это возможно тогда, когда детекторы «увидели» состояние $\alpha |0, 1\rangle_{0,a} \otimes |0...0\rangle_{1..N} \otimes |1..1\rangle_{N+1..2N}$ и после измерения получаем состояние $\alpha |1\rangle_{0,a} \otimes |1..1\rangle_{N+1..2N}$, то есть телепортация не произошла. Вероятность такого исхода $|\alpha|^2/(N+1)$. Если детекторы обнаружили N+1 фотон, то такое состояние могло произойти только от слагаемого $\beta |1,0\rangle_{0,a} \otimes |1...1\rangle_{1..N} \otimes |0..0\rangle_{N+1..2N}$, а так как оно одно, то полная вероятность его обнаружения равна $|\beta|^2/(N+1)$. Поэтому полная вероятность неудачи протокола равна 1/N + 1 Используя данный протокол, Книлл, Лафламме, Милбурн показали, что если приготовить 4N модовое состояние

$$|CZ_N\rangle = \sum_{j,k=1}^{N} (-1)^{(N-j)(N-k)} |1,0\rangle_1 \otimes \dots |1,0\rangle_j \otimes |0,1\rangle_{j+1} \otimes \dots |0,1\rangle_N \otimes (39)$$

то, применяя процедуру телепортации, аналогичную (35) к 2N+2 модам, получаем протокол телепортации CZ операции. Состояние (39) получается с помощью последовательного применения N вероятностных CZ преобразований между модами N+k, 2N+k для k=1... N в состоянии $|t_N, t_N\rangle$. На этапе приготовления, согласно протоколу [23], вероятность получения состояния (39) равна $1/16^N$. Окончательно, вероятность телепортации CZ гейта оказывается равной $N^2/(N+1)^2$. Итак, согласно протокола Книлла, Лафламме, Милбурна, почти детерминированная двухкубитная операция CZ возможна, но ценой привлечения значительного числа вспомогательных мод. Известны состояния протокола рис. 6, приводящие к ошибке. Это обнаружение 0 или N+1 фотон в состояния телепортируемой и вспомогательных мод. Как следует из анализа, при таких событиях телепортируемое состояние $|\psi\rangle = \alpha |0,1\rangle_{0,a} + \beta |1,0\rangle_{0,a}$ трансформируется в состояние с помощью проектирования на элементы Z базиса. Если обнаружено 0 фотонов в детекторах, то состояние $|\psi\rangle$ проектируется на состояние $|0,1\rangle_{0,a}$, а при обнаружении N+1 фотон – проектируется на состояние $|1,0\rangle_{0,a}$. Перепишем протокол N модовой телепортации (38) для поляризационной кодировки кубитаов. Допустим, нам надо телепортировать однокубитовое состояние

$$\left|\psi\right\rangle = \alpha \left|H\right\rangle_{0} + \beta \left|V\right\rangle_{0} \tag{40}$$

здесь $|0\rangle_c = |H\rangle_0$, $|1\rangle_c = |V\rangle_0$ — вычислительный базис горизонтально и вертикально поляризованных состояний моды 0. Телепортация производится с помощью вспомогательных мод, разбитых на пары, в состоянии, подобном (34), где, однако, используется поляризационная кодировка и для этого необходимо иметь два фотона на пару (в отличие от (34), где приходится 1 фотон на пару перепутанных мод). Состояние $|t_N\rangle$ в этом случае имеет вид

$$|t_{N}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N+1}} \sum_{j=1}^{N} |V\rangle_{1} \otimes ... |V\rangle_{j} \otimes |H\rangle_{j+1} \otimes ... |H\rangle_{N} \otimes |H\rangle_{N+1} \otimes ... |H\rangle_{N+j} \otimes |V\rangle_{N+j+1} \otimes ... |V\rangle_{2N}$$

$$(41)$$

Определим операторы поляризационных мод

$$\widehat{a}_{k}^{\dagger}|0\rangle = |V\rangle_{k}, \quad \widehat{b}_{k}^{\dagger}|0\rangle = |H\rangle_{k}$$

$$\tag{42}$$

и формулы преобразования Фурье для операторов V, H мод

$$F_{N+1}^{V}\left(\widehat{a}_{k}^{\dagger}\right) = \frac{1}{\sqrt{N+1}} \sum_{l=0}^{N} \exp\left(\frac{2\pi i}{N+1} \cdot k \cdot l\right) \widehat{a}_{l}^{\dagger},$$

$$F_{N+1}^{H}\left(\widehat{b}_{k}^{\dagger}\right) = \frac{1}{\sqrt{N+1}} \sum_{l=0}^{N} \exp\left(\frac{2\pi i}{N+1} \cdot k \cdot l\right) \widehat{b}_{l}^{\dagger}$$
(43)

Операторы V, H мод преобразуются независимо. Как и в случае (38), в прямом произведении $|\psi\rangle \otimes |t_N\rangle$ состояний (40) и (41) первые N+1 мод подвергаются преобразованию Фурье (43), причем V, H моды преобразуются независимо с использованием неполяризационных светоделителей, таких, как на рис.1. Затем, на выходе, фотоны кубитов (в каждой моде по фотону) пропускаются через поляризационные светоделители (14). На каждом выходе светоделителя поляризованные фотоны измеряются. Полное число измеренных фотонов (если пренебречь потерями) всегда равно N+1. Это свойство протокола весьма полезно, так как с его помощью можно контролировать потери фотонов. Допустим, что в моде ј найдено v_j вертикальных фотонов и h_j горизонтальных. Для того чтобы понять, какое состояние мод

формируется после акта измерения, рассмотрим случай $\sum_{j=0}^{N} v_j = N + 1$ (все детектированные фотоны вертикальны). Из вида начального состояния $|\psi\rangle \otimes |t_N\rangle$ ясно, что единственное слагаемое, ответственное за такое событие равно

$$\beta |V\rangle_0 \otimes |V\rangle_1 \otimes \dots |V\rangle_N \otimes |H\rangle_{N+1} \otimes \dots |H\rangle_{2N}$$
(44)

Такое состояние отвечает измерению нашего кубита в Z вычислительном базисе (в результате процедуры обнаружено состояние $\beta |V\rangle_0$ информационного кубита). Суперпозиция разрушена, телепортация не происходит, такое событие является неудачей протокола. Аналогичное событие связано со слагаемым

$$\alpha |H\rangle_0 \otimes |H\rangle_1 \otimes \dots |H\rangle_N \otimes |V\rangle_{N+1} \otimes \dots |V\rangle_{2N}$$
(45)

которое обнаруживается, если выполнено $\sum_{j=0}^{N} h_j = N + 1$. Таким образом, как и в случае двухрельсового протокола (38), вероятность неудачи равна 1/N + 1. Все остальные события отвечают условию

$$\sum_{j=0}^{N} v_j = k, \quad \sum_{j=0}^{N} h_j = N + 1 - k, \quad k \neq 0, N + 1$$
(46)

Легко убедиться, что телепортация произошла в моду с номером N+k (как и в случае (38). Протокол телепортации гейта CZ строится по аналогии с (39) [24].

Авторы протокола ЛОКВ предлагают способ оптимизации их идеи. Для снижения вероятности ошибки протокола телепортации СZ гейта можно использовать квантовый код коррекции ошибок. Так как тип ошибки телепортационного протокола известен, то это позволяет создать корректирующий код. Идею корректирующего кода рассмотрим в поляризационной кодировке, для уменьшения громоздкости записи. Согласно [20], для получения квантового корректирующего кода вводится следующее логическое кодирование

$$|0\rangle_L = |HH\rangle + |VV\rangle, \ |1\rangle_L = |HV\rangle + |VH\rangle$$
(47)

Рассмотрим произвольный логический кубит в этой кодировке $\alpha |0\rangle_L + \beta |1\rangle_L$, требующий для своего создания два кубита

$$|\psi\rangle = \alpha \left|0\right\rangle_L + \beta \left|1\right\rangle_L \tag{48}$$

Если в результате измерения в Z базисе над любым кубитом получаем состояние $|H\rangle$, то закодированное от Z измерения состояние $|\psi\rangle$ (48) преобразуется в состояние обычного, до применения корректирующего кода, состояние кубита

$$\alpha \left| 0 \right\rangle_L + \beta \left| 1 \right\rangle_L \to \alpha \left| H \right\rangle + \beta \left| V \right\rangle \tag{49}$$

То есть исходный кубит из-за появившейся ошибки не теряется. Если результат измерения $|V\rangle$, то получаем декодеровку

$$\alpha \left| 0 \right\rangle_L + \beta \left| 1 \right\rangle_L \to \alpha \left| V \right\rangle + \beta \left| H \right\rangle \tag{50}$$

Применение X преобразования восстанавливает исходный кубит. Рассмотрим работу корректирующего ошибки кода (47) на примере $|t_1\rangle$ телепортации (41). Оптическая схема представлена на рис.7 [25].



Рис. 7. Схема $|t_1\rangle$ телепортации кубита с кодом коррекции ошибок в состоянии $|\psi_L\rangle_{1,2} = \alpha |0_L\rangle_{1,2} + \beta |1_L\rangle_{1,2}$. Белловские перепутанные состояния $|\Phi^-\rangle_{a,b} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|H,V\rangle_{a,b} - |V,H\rangle_{a,b} \right)$ и $|\Phi^-\rangle_{c,d} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|H,V\rangle_{c,d} - |V,H\rangle_{c,d} \right)$. Использованы поляризационные светоделители и фотодетекторы, различающие фоковские состояния на каждом выходе светоделителей

Если детекторы мод b и 1 сработали успешно (условие (46) выполнено), то измеряя состояние моды 2 и в зависимости от результата, корректируя состояние моды а, получаем в моде а телепортируемое состояние кубита $\alpha |H\rangle_a + \beta |V\rangle_a$. Если детекторы мод b и 1 показали ошибку, то есть выполнено условие k = 0 или k = N + 1 в формуле (46), то код коррекции ошибки срабатывает по схеме (49) или (50), и, выполнив соответствующую коррекцию (на рис. 7 не показаны), предпринимаем еще один акт телепортации с помощью измерений с детекторами 2 и с. В случае успеха получаем телепортируемое состояние в моде d. В случае неудачи акт телепортации невозможен. Итак, полная ошибка телепортации в протоколе рис.7 с двухступенчатой коррекцией кода при N=1 равна 1/4 (без коррекции - 1/2). Вероятность успеха - 3/4, что совпадает с вероятностью успеха схемы без коррекции при N=3. Но схема с N=3 требует больше ресурсов, чем схема с коррекцией, в чем и состоит польза квантового кода коррекции ошибок.

5. Заключение, последние достижения

Итак, для функционирования протокола ЛОКВ необходимы: недетерминированный нелинейный гейт NS; возможность приготовления состояния $|t_N\rangle$, необходимого для почти

детерминированной телепортации; телепортация кубита с вероятностью ошибки 1/N + 1; телепортация CZ гейта с вероятностью успеха $(N/N + 1)^2$; применение квантового корректирующего кода для повышения вероятности успеха протокола телепортации; коды, корректирующие фазовые ошибки; коды, корректирующие ошибки потери фотонов; коды коррекции с каскадной структурой; оптимизированные архитектуры квантовой оптической сети, осуществляющей ЛОКВ.

Хотя в принципе предложенный протокол масштабируем, то есть число элементов полиномиально зависит от числа кубитов, тем не менее требует большой затраты ресурсов. Ряд предложений, связанных с введением кодов, корректирующих ошибки, открытием кластерных состояний, существенно улучшают конструкцию квантового оптического компьютера. Кроме вышесказанного, существенно необходимо повысить эффективность источников единичных фотонов, развить технологию изготовления оптических сетей с низким поглощением, создать высокоэффективные детекторы одиночных фотонов, различающие фоковские состояния света. За последнюю декаду, с момента формулирования протокола ЛОКВ в 2001 году [20], возможность отдельных элементов протокола экспериментально и теоретически обоснована. Разработаны несколько моделей ЛОКВ. Токовая (циклическая) модель представляет собой последовательность унитарных операций, совершаемых, согласно квантовому алгоритму, над N-кубитным состоянием регистра. Любая унитарная операция над N-кубитным состоянием может быть разбита на элементарные одно и двухкубитные операции, набор которых должен быть полным. Носители информации — кубиты — различимы. Поэтому можно ввести траекторию, по которой производится алгоритм - вычислительная процедура - от начального состояния до конечного. Такой протокол называется токовой моделью. Функционирование отдельных элементов токовой модели продемонстрировано в ряде работ. В работах [26-29] экспериментально показана возможность создания вероятностной операции контролируемого НЕТ методами линейной оптики на единичных фотонах, основной операции в протоколе ЛОКВ. В работах [30,31] разработаны новые теоретические протоколы квантовой коррекции ошибок против Z измерений и потери фотонов, в работах [32,33] работа кодов, корректирующих ошибки в состояниях оптических кубитов, продемонстрирована экспериментально. В 2001 году была предложена альтернатива токовой модели [34]. Здесь вычисление в квантовом компьютере начинается с большого перепутанного состояния многих кубитов (кластерное состояние), над кубитами производится однокубитовые измерения, слева на право, постепенно считывая и телепортируя информацию по состоянию направо. Теория кластерной архитектуры была усовершенствована в работах [35,36]. Экспериментально перепутанные оптические кластерные состояния были получены в работах [37-40]. Для успешной работы протокола ЛОКВ необходимы, близкие к идеальным, однофотонные элементы – детекторы и источники. Пути оптимизации этих приборов намечены в работе [41]. Источники одиночных фотонов с приемлемыми характеристиками, основанные на азотных вакансиях в алмазе, квантовых точках в полупроводнике, на излучении отдельных атомов, захваченных в ловушках, продемонстрированы в работах [42-44]. Предложено несколько экспериментальных схем фотодетекторов, различающих фоковские состояния фотонов в работах [45-48]. Для создания оптических сетей, на которых будет функционировать протокол ЛОКВ, обладающих улучшенными характеристиками по поглощению, требованиями миниатюризации, масштабированности, стабильности, контролируемости, воспроизводимости, необходимо использовать архитектуру интегральной оптики. Оптические чипы, удовлетворяющие этим требованиям. Получены экспериментально в работах [49-54]. В заключение сошлемся на весьма оптимистичную работу [55], где дана оценка порога устойчивости работы протокола ЛОКВ при использовании неидеальных детекторов и источников одиночных фотонов.

Здесь показано, что если произведение эффективности используемого детектора и источника больше 2/3, то протокол ЛОКВ эффективен. Эта оценка существенно более оптимистична, чем это обычно допускается при анализе отказоустойчивости тестируемой аппаратуры.

Работа частично поддержана ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (контракты Р689 NK-526P, 14.740.11.0879 и 16.740.11.0030, грант 2012-1.2.2-12-000-1001-047), грантом 11-08-00267 РФФИ, ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научного и технологического комплекса России 2007-2013» (контракт 07.514.11.4146).

Литература

- [1] Хопкрофт Дж., Мотвани Р., Ульман Дж. Введение в теорию автоматов, языков и вычислений .--М.:«Вильямс», 2002. – 528с.
- [2] Манин Ю. И. Вычислимое и невычислимое. М.: Сов. Радио, 1980. 128с.
- [3] Feynman R. Simulating Physics with Computers // Inter. Jour. Theor. Phys. 1982. V.21, №6/7. P. 467– 488.
- [4] Cirac J.I., Zoller P. Quantum Computations with Cold Trapped Ions // Phys. Rev. Lett. 1995. V.74. P.4091–4094.
- [5] Gershenfeld N.A., Chuang I.L. Bulk spin resonance quantum computation // Science. 1997. V.275. P.350–356.
- [6] Yu. A. Pashkin, T. Yamamoto, O. Astafiev, Y. Nakamura, D. V. Averin, J. S. Tsai. Quantum oscillations in two coupled charge qubits. // Nature. – 2003. – P.421 823.
- [7] J. Martinis, S. Nam, J. Aumentado, and C. Urbina. Rabi oscillations in a large Josephson-junction qubit // Phys. Rev. Lett. - 2002. - V.89. - P.117901.
- [8] B. Kane. A silicon -based nuclear spin quantum computer// Nature. -1998. -V.393. -P.133.
- [9] D. Loss and D. P. DiVincenzo, "Quantum computation with quantum dots"// Phys. Rev. 1998. V.57. P.120.
- [10] Kitaev A. Yu., quant-ph/9707021
- [11] Оптические вычисления .Под ред. Р. Арратуна. М.: Мир, 1993. 441 с.
- [12] Скалли М. О., Зубайри М. С. Квантовая оптика: Пер. с англ. / Под ред. В.В. Самарцева. М.: ФИЗ-МАТЛИТ, 2003. – 512с.
- [13] Reck M., Zeilinger A., Bernstein H. J., and Bertani P. Experimental realization of any discrete unitary operator// Phys. Rev. Lett. – 1994. – V.73, №58.
- [14] Casey Robert Myers. Investigating Photonic Quantum Computation. A thesis of the degree of Doctor of Philosophy in Physics // Waterloo, Ontario, Canada, 2007.
- [15] Lutkenhaus N., Calsamiglia J., Suominen K. A. Bell measurements for teleportation // Phys. Rev. A .-1999. - V.59. - 3295.
- [16] Cerf, N. J., Adami C., Kwiat P. G. // Phys. Rev. A 1998. V.57. R1477.
- [17] Pieter Kok, Munro W. J., Kae Nemoto, Ralph T. C., Jonathan P. Dowling, Milburn G. J. Linear optical quantum computing with photonic qubits // Rev. Mod. Phys. 2007. V.79, №1.
- [18] Hong C. K., Ou Z. Y., Mandel L. Measurement of subpicosecond time intervals between two photons by interference // Phys. Rev. Lett. - 1987. - V.59. - P.2044-2046.
- [19] Milburn, G. J. Quantum Optical Fredkin Gate // Phys. Rev. Lett. 1998. V.62. 2124.
- [20] Knill E., Laflamme R. Milburn G. J. A scheme for efficient quantum computation with linear optics // Nature London. 2001. 409, 46.
- [21] Miroshnichenko G. P. Discrete photodetection for protocols of linear optical quantum calculations and communications // Journal of Experimental and Theoretical Physics. 2011. V.112, № 6. P.923–931.
- [22] Pieter Kok & Brendon W. Lovett. Introduction to Optical Quantum Information Processing. Cambridge University Press, 1 edition, May 31, 2010.
- [23] Franson J.D., Donegan M.M., Jacobs B.C. Generation of entangled ancilla states for use in linear optics quantum computing // Phys. Rev. A. 2004. V.69. P.052328.
- [24] Federico M. Spedalieri, Hwang Lee, Jonathan P. Dowling. High-fidelity linear optical quantum computing with polarization encoding // Physical Review A. 2006. V.73. P.012334.
- [25] O'Brien J. L., Pryde G. J., White A. G., Ralph T. C. High-Fidelity Z-Measurement Error Correction of Optical Qubits. arXiv:quant-ph/0408064v1 10 Aug 2004.

- [26] Pittman T. B., Fitch M. J., Jacobs B. C., Franson J. D. Experimental controlled-NOT logic gate for single photons in the coincidence basis. // Physical Review A. – 2003. – V.68. – P.032316.
- [27] O'Brien J. L., Pryde G. J., White A. G., Ralph T. C., Branning D. Demonstration of an all-optical quantum controlled-NOT gate // Nature. 2003. V.426. 264.
- [28] O'Brien J. L., Pryde G. J., Gilchrist A., James D. F.V., Langford N. K., Ralph T. C., White A.G. Quantum Process Tomography of a Controlled-NOT Gate // Phys. Rev. Lett. – 2004. – V.93. – P.080502.
- [29] Sara Gasparoni, Jian-Wei Pan, PhilipWalther, Terry Rudolph, and Anton Zeilinger. Realization of a Photonic Controlled-NOT Gate Sufficient for Quantum Computation // Phys. Rev. Lett. 2004. V.93. P.020504.
- [30] Ben Criger, Osama Moussa, Raymond Laamme. Quantum Error Correction with Mixed Ancilla Qubits. arXiv:1201.1517v2 [quant-ph] 8 Mar 2012.
- [31] Ralph T. C., Hayes A. J. F., Gilchrist A. Loss-Tolerant Optical Qubits // Phys. Rev. Lett. 2005. V.95. P.100501.
- [32] O'Brien J. L., Pryde G. J., White A. G., Ralph T. C. High-fidelity Z-measurement error encoding of optical qubits // Phys. Rev. A. - 2005. - V.71. - P.060303.
- [33] Pittman T. B., Jacobs B. C., Franson J. D. Demonstration of quantum error correction using linear optics // Phys. Rev. A. - 2005. - V.71. - P.052332.
- [34] Robert Raussendorf and Hans J. Briegel. A One-Way Quantum Computer // Phys. Rev. Lett. 2001. V.86. 5188.
- [35] Michael A. Nielsen. Optical Quantum Computation Using Cluster States // Phys. Rev. Lett. 2004. V.93. P.040503.
- [36] Daniel E. Browne and Terry Rudolph. Resource-Efficient Linear Optical Quantum Computation // Phys. Rev. Lett. 2005. V.95. P.010501.
- [37] Walther P., Resch K. J., Rudolph T., Schenck E., Weinfurter H., Vedral V., Aspelmeyer M., Zeilinger A. Experimental one-way quantum computing // Nature. 2005. V.434. 169.
- [38] Nikolai Kiesel, Christian Schmid, Ulrich Weber, Geza Toth, Otfried Guhne, Rupert Ursin, and Harald Weinfurter. Experimental Analysis of a Four-Qubit Photon Cluster State. Phys. Rev. Lett. 95, 210502 (2005).
- [39] Robert Prevedel, Philip Walther, Felix Tiefenbacher, Pascal Bohi, Rainer Kaltenbaek, Thomas Jennewein, Anton Zeilinger. High-speed linear optics quantum computing using active feed-forward // Nature. -2007. V.445. 65.
- [40] C.Y. Lu et al. Experimental entanglement of six photons in graph states // Nat. Phys. -2007. -V.3. -91.
- [41] Thomas Jennewein, Marco Barbieri, Andrew G. White. Single-photon device requirements for operating linear optics quantum computing outside the post-selection basis // Journal of Modern Optics. - 2011. -V.58. - P.276-287.
- [42] Sylvain Fasel, Olivier Alibart, Sebastien Tanzilli, Pascal Baldi, Alexios Beveratos, Nicolas Gisin, Hugo Zbinden. High-quality asynchronous heralded single-photon source at telecom wavelength // New J. Phys. – 2004. – 6.
- [43] Markus Hijlkema, BernhardWeber, Holger P. Specht, Simon C. Webster, Axel Kuhn, and Gerhard Rempe. A single-photon server with just one atom // Nature Phys. – 2007. – V.3. – P.253–255.
- [44] Andrew J. Shields. Semiconductor quantum light sources // Nature Photon. 2007. V.1. P.215-223.
- [45] Kardynal B. E., Yuan Z. L., Shields A. J. An avalanche-photodiode-based photon-number-resolving detector// Nature photonics. – 2008. – V.2. – 425.
- [46] Adriana E. Lita, Aaron J. Miller, Sae Woo Nam. Counting near-infrared single-photons with 95% efficiency// Opt. Express. – 2008. – V.16. – P.3032–3040.
- [47] Miki S., Fujiwara M., Sasaki M., Baek B., Miller A. J., Hadfield R. H., Nam S. W., Wang Z. Large sensitivearea nbn nanowire superconducting single-photon detectors fabricated on single-crystal MgO substrates // Appl. Phys. Lett. – 2008. – V.92. – P.061116.
- [48] Aleksander Divochiy, Francesco Marsili, David Bitauld, Alessandro Gaggero, Roberto Leoni, Francesco Mattioli, Alexander Korneev, Vitaliy Seleznev, Nataliya Kaurova, Olga Minaeva, Gregory Gol'tsman, Konstantinos G. Lagoudakis, Moushab Benkhaoul, Francis Levy, Andrea Fiore. Superconducting nanowire photon-number-resolving detector at telecommunication wavelengths // Nature Photon. 2008. V.2. P.302–306.
- [49] Brian J. Smith, Dmytro Kundys, Nicholas Thomas-Peter, Smith P. G. R., Walmsley I. A. Phase-controlled integrated photonic quantum circuits. arXiv:0905.2933v2 [quant-ph] 23 Sep 2009.
- [50] Alberto Politi, Martin J. Cryan, John G. Rarity, Siyuan Yu, Jeremy L. O'Brien. Silica-on-Silicon Waveguide Quantum Circuits // Science. – 2008. – V.320. – 646.

- [51] Alberto Politi, Jonathan C. F. Matthews, Jeremy L. O'Brien. Shor's Quantum Factoring Algorithm on a Photonic Chip // Science. -2009. V.325. 1221.
- [52] Alberto Peruzzo et all. Quantum Walks of Correlated Photons // Science. 2010. V.329. 1500.
- [53] Ryo Okamoto, Jeremy L. O'Brien, Holger F. Hofmann, Shigeki Takeuchi Realization of a Knill-Laflamme-Milburn C-NOT gate –a photonic quantum circuit combining effective optical nonlinearities. arXiv:1006.4743v1 [quant-ph] 24 Jun 2010.
- [54] Damien Bonneau et all. Quantum interference and manipulation of entanglement in silicon wire waveguide quantum circuits. arXiv:1201.6537v1 [quant-ph] 31 Jan 2012.
- [55] Michael Varnava, Daniel E. Browne, and Terry Rudolph. How good must single photon sources and detectors be for efficient linear optical quantum computation? arXiv:quant-ph/0702044v2 20 Jul 2007.

LINEAR OPTICAL QUANTUM COMPUTING

G.P. Miroshnichenko

A review of the last decade works is given. It concerns the following subjects: the development of the protocol of linear optical quantum computing, experimental demonstration of the operation of the individual components, suggestions on improvement of optical architecture for the protocol, originally introduced in 2001, and the estimation of its resiliency.

Keywords: quantum computer, optical quantum computing.

G.P. Miroshnichenko – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, Professor, Doctor of Science, gpmirosh@gmail.com

УДК 532.5.032

РЕЛАКСАЦИЯ МАЛЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ ПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ

С.А. Чивилихин

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия sergey.chivilikhin@gmail.com

PACS 47.15.G-

Исследована релаксация малого локального возмущения плоской поверхности высоковязкой жидкости бесконечной глубины под действием силы тяжести и поверхностного натяжения. Получено аналитическое решение и выявлены качественные особенности релаксации возмущения.

Ключевые слова: Квазистационарное приближение Стокса, свободная поверхность, линейное приближение, релаксация возмущения.

1. Введение

Квазистационарное приближение Стокса [1] используется при расчете вязких течений с малыми числами Рейнольдса. Я. И. Френкель впервые использовал это приближение для описания течения со свободными границами [2]. Это приближение используется для описания разрушения пузырей [3], формирования каспа на поверхности жидкости [4, 5], коалесценции жидких частиц [6], в некоторых задачах нанофлюидики [7].

Идея использовать это приближение для описания волн на поверхности жидкости впервые была высказана Ламбом [8]. Левич [9] использовал приближение Стокса для описания релаксации малых гармонических возмущений свободной поверхности. В настоящей работе, вслед за [10], исследуется эволюция малых возмущений поверхности жидкости. Получено уравнение для эволюции Фурье-образа возмущения. Предложен метод качественного анализа пространственно-временной картины релаксации возмущений. Выявлены особенности релаксации длинноволновых и коротковолновых возмущений. Полученные закономерности согласуются с результатами точного решения задачи.

2. Уравнение эволюции формы поверхности

Рассмотрим полупространство, заполненное вязкой несжимаемой ньютоновой жидкостью постоянной вязкости. Пусть в начальный момент плоская граница полупространства получила малое локальное возмущение. Будем изучать эволюцию этого возмущения под действием силы тяжести, внешней распределенной силы, заданной на свободной поверхности и распределенного массового потока на этой поверхности.

Введем прямоугольную систему координат с осями (x_1, x_2) , расположенными на невозмущенной поверхности и осью x_{\perp} направленной вдоль внешней нормали к ней. Тогда возмущение поверхности можно задать в виде $x_{\perp} = h(\mathbf{x}, t)$, где \mathbf{x} – вектор с компонентами x_1, x_2, t – время. Запишем уравнения движения в приближении Стокса, уравнение неразрывности, уравнение для перенормированного давления $\Pi = P - \rho g x_{\perp}$ (где P – истинное давление), граничные и начальные условия в виде Релаксация малых возмущений плоской поверхности высоковязкой жидкости

$$\begin{cases} \partial_{\perp\perp}^{2} V_{\perp} + \partial_{\beta\beta}^{2} V_{\perp} = \frac{1}{\mu} \partial_{\perp} \Pi, \\ \partial_{\perp\perp}^{2} V_{\alpha} + \partial_{\beta\beta}^{2} V_{\alpha} = \frac{1}{\mu} \partial_{\alpha} \Pi, \\ \partial_{\perp} V_{\perp} + \partial_{\beta} V_{\beta} = 0, \\ \partial_{\perp\perp}^{2} \Pi + \partial_{\beta\beta}^{2} \Pi = 0, \end{cases}$$
(1)
$$(-\Pi + 2\mu \partial_{\perp} V_{\perp})|_{x_{\perp=0}} = \sigma \partial_{\beta\beta}^{2} h - \rho g h + f_{\perp}, \quad \mu \left(\partial_{\alpha} V_{\perp} + \partial_{\perp} V_{\alpha} \right)|_{x_{\perp=0}} = f_{\alpha}, \\ \begin{pmatrix} V_{\perp} \\ V_{\alpha} \\ \Pi \end{pmatrix} \Big|_{x_{\perp} \to -\infty} = 0,$$
(2)

где V_{α} , V_{\perp} и f_{α} , f_{\perp} — составляющие скорости и внешней силы, μ , ρ и σ — динамическая вязкость, плотность и коэффициент поверхностного натяжения жидкости, по дважды повторяющимся индексам предполагается суммирование.

Уравнение эволюции свободной границы имеет вид

$$\partial_t h = V_\perp \big|_{x_\perp = 0} + W,\tag{3}$$

где W описывает влияние внешнего массового потока на скорость движения свободной поверхности.

Применяя к (1) – (3) двумерное преобразование Фурье по продольным координатам

$$f_{\mathbf{k}} = \int f(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k}x} d^2 \mathbf{x}$$

имеем

$$\begin{cases} \partial_{\perp\perp}^2 V_{\perp\mathbf{k}} - k^2 V_{\perp\mathbf{k}} = \frac{1}{\mu} \partial_{\perp} \Pi_{\mathbf{k}}, \\ \partial_{\perp\perp}^2 V_{\alpha\mathbf{k}} - k^2 V_{\alpha\mathbf{k}} = \frac{ik_{\alpha}}{\mu} \Pi_{\mathbf{k}}, \\ \partial_{\perp} V_{\perp} + ik_{\beta} V_{\beta\mathbf{k}} = 0, \\ \partial_{\perp\perp}^2 \Pi_{\mathbf{k}} - k^2 \Pi_{\mathbf{k}} = 0, \end{cases}$$
(4)

$$(-\Pi_{\mathbf{k}} + 2\mu\partial_{\perp}V_{\perp\mathbf{k}})|_{x_{\perp=0}} = -\left(\sigma k^{2} + \rho g\right)h_{\mathbf{k}} + f_{\perp\mathbf{k}}, \quad \mu\left(ik_{\alpha}V_{\perp\mathbf{k}} + \partial_{\perp}V_{\alpha\mathbf{k}}\right)|_{x_{\perp=0}} = f_{\alpha\mathbf{k}},$$

$$\begin{pmatrix} V_{\perp\mathbf{k}} \\ V_{\alpha\mathbf{k}} \\ \Pi_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}\Big|_{x_{\perp} \to -\infty} = 0, \quad (5)$$

$$\partial_{t}h_{\mathbf{k}} = V_{\perp\mathbf{k}}|_{x_{\perp=0}} + W_{\mathbf{k}}. \quad (6)$$

Введем теперь продольную $V_{\mathbf{k}}^{\parallel}$ и поперечную $V_{\mathbf{k}}^{\perp}$ по отношению к волновому вектору k составляющую Фурье-образа продольной скорости

$$V_{\alpha\mathbf{k}} = \frac{k_{\alpha}}{k} V_{\mathbf{k}}^{\parallel} + V_{\alpha\mathbf{k}}^{\perp}, \quad V_{\mathbf{k}}^{\parallel} = \frac{k_{\beta}}{k} V_{\beta\mathbf{k}}, \quad V_{\alpha\mathbf{k}}^{\perp} = \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{k_{\alpha}k_{\beta}}{k^2}\right) V_{\alpha\mathbf{k}}$$

Тогда (4), (5) можно переписать в виде

С.А. Чивилихин

$$\begin{cases} \partial_{\perp\perp}^{2} V_{\perp\mathbf{k}} - k^{2} V_{\perp\mathbf{k}} = \frac{1}{\mu} \partial_{\perp} \Pi_{\mathbf{k}}, \\ \partial_{\perp\perp}^{2} V_{\mathbf{k}}^{\parallel} - k^{2} V_{\mathbf{k}}^{\parallel} = \frac{ik}{\mu} \Pi_{\mathbf{k}}, \\ \partial_{\perp\perp}^{2} V_{\Delta\mathbf{k}}^{\perp} - k^{2} V_{\alpha\mathbf{k}}^{\perp} = 0, \\ \partial_{\perp}^{2} V_{\perp} + ik V_{\mathbf{k}}^{\parallel} = 0, \\ \partial_{\perp\perp}^{2} \Pi_{\mathbf{k}} - k^{2} \Pi_{\mathbf{k}} = 0, \end{cases}$$

$$(-\Pi_{\mathbf{k}} + 2\mu \partial_{\perp} V_{\perp\mathbf{k}})|_{x_{\perp=0}} = -\left(\sigma k^{2} + \rho g\right) h_{\mathbf{k}} + f_{\perp\mathbf{k}}, \\ \mu \left(ik V_{\perp\mathbf{k}} + \partial_{\perp} V_{\mathbf{k}}^{\parallel}\right)\Big|_{x_{\perp=0}} = f_{k}^{\parallel}, \quad \mu \; \partial_{\perp} V_{\alpha\mathbf{k}}^{\perp}\Big|_{x_{\perp=0}} = f_{\alpha\mathbf{k}}^{\perp}, \end{cases}$$

$$\left. \begin{pmatrix} V_{\perp\mathbf{k}} \\ V_{\mathbf{k}}^{\parallel} \\ V_{\alpha\mathbf{k}} \\ \Pi_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \right|_{x_{\perp} \to -\infty} = 0.$$

$$(8)$$

Из уравнения неразрывности сразу получаем

$$V_{\mathbf{k}}^{\parallel} = \frac{i}{k} \partial_{\perp} V_{\perp \mathbf{k}}.$$
(9)

Тогда, с учетом уравнения для давления, граничное условие по касательному напряжению принимает вид

$$\left(2\mu k^2 V_{\perp \mathbf{k}} + \partial_{\perp} \Pi_{\mathbf{k}}\right)\Big|_{x_{\perp=0}} = -ik f_{\mathbf{k}}^{\parallel}.$$
(10)

Представляя Фурье-образ нормальной составляющей скорости в виде

$$V_{\perp \mathbf{k}} = \tilde{V}_{\perp \mathbf{k}} + \frac{x_{\perp}}{2\mu} \Pi_{\mathbf{k}},\tag{11}$$

запишем (7), (8) в расщепленной форме

$$\partial_{\perp\perp}^2 \tilde{V}_{\perp\mathbf{k}} - k^2 \tilde{V}_{\perp\mathbf{k}} = 0, \tag{12}$$

$$2\mu\partial_{\perp}\tilde{V}_{\perp\mathbf{k}}\Big|_{x_{\perp=0}} = -\left(\sigma k^2 + \rho g\right)h_k + f_{\perp\mathbf{k}}, \quad \tilde{V}_{\perp\mathbf{k}}\Big|_{x_{\perp}\to-\infty} = 0,$$

$$\frac{\partial_{\perp\perp}^2 V_{\alpha \mathbf{k}}^\perp - k^2 V_{\alpha \mathbf{k}}^\perp = 0, \qquad (13)$$

$$\mu \partial_{\perp} V_{\alpha \mathbf{k}}^\perp \Big|_{x_{\perp}=0} = f_{\alpha \mathbf{k}}^\perp, \quad V_{\alpha \mathbf{k}}^\perp \Big|_{x_{\perp}\to=\infty} = 0,$$

$$\partial_{\perp\perp}^2 \Pi_{\mathbf{k}} - k^2 \Pi_{\mathbf{k}} = 0, \tag{14}$$

.

$$\partial_{\perp} \Pi_{\mathbf{k}} \big|_{x_{\perp=0}} = -ik f_{\mathbf{k}}^{\parallel} - 2\mu k^2 \left. \tilde{V}_{\perp \mathbf{k}} \right|_{x_{\perp=0}}$$

Интегрируя (12) – (14) и используя (9), (11), получаем

$$V_{\perp \mathbf{k}} = -\frac{1}{2\mu k} \left\{ (1 - kx_{\perp}) \left[\left(\sigma k^2 + \rho g \right) h_{\mathbf{k}} - f_{\perp \mathbf{k}} \right] + ik_{\beta} x_{\perp} f_{\beta \mathbf{k}} \right\} e^{kx_{\perp}}, \tag{15}$$

$$V_{\alpha \mathbf{k}} = \frac{1}{\mu k} \left\{ \frac{k_{\alpha}}{2k} \left[i k x_{\perp} \left(\left(\sigma k^2 + \rho g \right) h_{\mathbf{k}} - f_{\perp \mathbf{k}} \right) + \left(1 - k x_{\perp} \right) \frac{k_{\beta}}{k} f_{\beta \mathbf{k}} \right] + f_{\alpha} \right\} e^{k x_{\perp}}, \qquad (16)$$

Релаксация малых возмущений плоской поверхности высоковязкой жидкости

$$\Pi_{\mathbf{k}} = \left[\left(\sigma k^2 + \rho g \right) h_{\mathbf{k}} - f_{\perp \mathbf{k}} - i \frac{k_\beta}{k} f_{\beta \mathbf{k}} \right] e^{kx_\perp}.$$
(17)

Видно, что возмущения скорости и давления убывают с глубиной, причем гармоника с волновым числом k возмущает жидкость в слое с характерной глубиной k^{-1} . На поверхности жидкости, при $x_{\perp} = 0$, имеем

$$V_{\perp \mathbf{k}0} = -\frac{1}{2\mu k} \left[\left(\sigma k^2 + \rho g \right) h_{\mathbf{k}} - f_{\perp \mathbf{k}} \right], \quad V_{\alpha \mathbf{k}} = \frac{1}{\mu k} \left(\frac{k_{\alpha} k_{\beta}}{2k^2} f_{\beta \mathbf{k}} + f_{\alpha \mathbf{k}} \right),$$

$$\Pi_{\mathbf{k}0} = \left[\left(\sigma k^2 + \rho g \right) h_{\mathbf{k}} - f_{\perp \mathbf{k}} - i \frac{k_{\beta}}{k} f_{\beta \mathbf{k}} \right].$$
(18)

Из (18) видно, что продольная составляющая внешней силы не оказывает влияния на перпендикулярную составляющую скорости, но определяет продольную скорость на поверхности. При отсутствии продольной составляющей внешней силы, продольная скорость на свободной поверхности обращается в нуль.

На основании (6), (18) уравнение движения свободной поверхности можно записать в виде

$$\partial_t h_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2\mu k} \left(\sigma k^2 + \rho g \right) h_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2\mu k} f_{\perp \mathbf{k}} + W_{\mathbf{k}}.$$
(19)

3. Релаксация начального возмущения поверхности жидкости

3.1. Точное решение

Рассмотрим эволюцию начального возмущения поверхности при отсутствии внешней силы и массового потока на границе. В этом случае уравнение (19) принимает вид

$$\partial_t h_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2\mu k} \left(\sigma k^2 + \rho g\right) h_{\mathbf{k}} = 0.$$
⁽²⁰⁾

Интегрируя (20) с начальным условием $h_{\mathbf{k}}|_{t=0} = h_{\mathbf{k}}^{0}$, получаем

$$h_{\mathbf{k}} = h_{\mathbf{k}}^{0} e^{-t/T(k)}, \quad T(k) = \frac{2\mu k}{\sigma k^{2} + \rho g}.$$
 (21)

При $k \to 0$ и $k \to \infty$ характерное время затухания T(k) гармоники с волновым числом k стремится к нулю за счет силы тяжести и поверхностного натяжения соответственно. При $k = k_* = (\rho g/\sigma)^{1/2}$ время затухания приобретает максимальное значение $T_* = \mu/(\rho g \sigma)^{1/2}$. Малое время затухания высокочастотных гармоник означает, что силы поверхностного натяжения приводят к быстрому сглаживанию резких неоднородностей возмущения. С другой стороны, $T|_{k=0} = 0$. Учитывая, что

$$h_{\mathbf{k}}|_{\mathbf{k}=0} = \int h\left(\mathbf{x}, t\right) d^2x \tag{22}$$

представляет собой «объем возмущения», видим, что эта величина, вообще говоря, отличная от нуля для произвольного начального возмущения, мгновенно становится (и в дальнейшем поддерживается) равной нулю за счет действия силы тяжести. Мгновенность этого процесса определяется использованием в расчетах квазистационарного приближения Стокса. Подробное обсуждение этого вопроса смотри в [10].

57

Возвращаясь к случаю произвольных волновых чисел, проведем анализ эволюции формы возмущения $h(\mathbf{x}, t)$. Для удобства рассмотрения введем безразмерные переменные

$$\tau = t/T_*, \quad \theta = T/T_*, \quad \boldsymbol{\xi} = k_* \mathbf{x}, \quad \boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k}/k_*.$$
(23)

Тогда (21) приобретает вид

$$h_{\kappa} = h_{\kappa}^{0} e^{-\tau/\theta(\kappa)}, \quad \theta(\kappa) = \frac{2\kappa}{\kappa^{2} + 1},$$
(24)

где

$$h_{\kappa} = \int e^{-i\kappa\boldsymbol{\xi}} h\left(\boldsymbol{\xi},\tau\right) d^{2}\boldsymbol{\xi}.$$

Обращая (24) по Фурье, имеем

$$h(\boldsymbol{\xi},\tau) = \int g(\boldsymbol{\xi} - \boldsymbol{\xi'},\tau) h^0(\boldsymbol{\xi'}) d^2 \boldsymbol{\xi'}, \qquad (25)$$

где

$$g\left(\boldsymbol{\xi},\tau\right) = \int e^{i\boldsymbol{\kappa}\boldsymbol{\xi}-\tau/\theta(\boldsymbol{\kappa})} \frac{d^{2}\boldsymbol{\kappa}}{\left(2\pi\right)^{2}}.$$
(26)

Выражения (25), (26) позволяют рассчитать форму возмущения в произвольный момент времени по начальной форме возмущения. Для качественного описания релаксации начального возмущения удобно вернуться к исходному выражению (24). Тогда имеем

$$h\left(\boldsymbol{\xi},\tau\right) = \int e^{i\boldsymbol{\kappa}\boldsymbol{\xi}} h_{\boldsymbol{\kappa}}^{0} e^{-\tau/\theta(\kappa)} \frac{d^{2}\kappa}{\left(2\pi\right)^{2}}, \quad \theta\left(\kappa\right) = \frac{2\kappa}{\kappa^{2}+1}.$$
(27)

Из (27) видно, что конфигурация возмущения в момент времени τ определяется Фурье-образом начального возмущения h^0_{κ} и множителем $e^{-\tau/\theta(\kappa)}$. Максимальное значение этого множителя равно $e^{-\tau}$ и соответствует k = 1. Пусть $k_{1,2}(\tau)$ — значения k, при которых функция $e^{-\tau/\theta(\kappa)}$ принимает значение, в *е* раз меньшее максимального — см. Рис. 1. Решая уравнение $\frac{\tau}{\theta(k)} = \tau + 1$, получаем



РИС. 1. График функции $e^{-\tau/\theta(\kappa)}$ при $\tau = 1$ и ее аппроксимация ступенчатой функцией

$$\kappa_{1,2} = \frac{1}{\tau} \left(\tau + 1 \pm \sqrt{2\tau + 1} \right).$$
(28)
При $\tau \to 0, \, \kappa_1 = \frac{\tau}{2}, \, \kappa_2 = \frac{2}{\tau}.$ При $\tau \to \infty, \, \kappa_{1,2} = 1 \mp \sqrt{\frac{2}{\tau}}.$

3.2. Качественное описание процесса релаксации возмущения

Для качественной оценки эволюции возмущения заменим функцию $e^{-\tau/\theta(\kappa)}$ на ступенчатую функцию $f(\tau,\kappa)$, равную нулю при $\kappa < \kappa_1(\tau)$ и при $\kappa > \kappa_2(\tau)$. В интервале $\kappa_1(\tau) \le k \le k_2(\tau)$ эта функция равна $e^{-\tau}$ – см. Рис. 1.

$$f(\kappa,\tau) = e^{-\tau}\vartheta(\kappa - \kappa_1(\tau))\vartheta(\kappa_2(\tau) - \kappa),$$

где $\vartheta(x) - \vartheta$ -функция Хевисайда.

Возвращаясь к выражению (28) видим, что эволюцию возмущения можно рассматривать как результат обрезания Фурье-образа начального возмущения. Рассматриваемая система ведет себя как своеобразный фильтр, «вырезая»из спектра волновых чисел начального возмущения кольцевую область с характерными размерами $\kappa_1(\tau) \leq |\kappa| \leq \kappa_2(\tau)$. Одновременно амплитуда Фурье-образа возмущения падает как $e^{-\tau}$. Видно, что ширина кольцевой области с течением вращения падает, сначала быстро — в основном за счет уменьшения внешнего радиуса кольца κ_2 , затем медленно — за счет симметричного возрастания κ_1 и убывания κ_2 . При больших временах кольцо локализуется в окрестности окружности радиуса $\kappa = 1$ и имеет характерную ширину $\Delta \kappa = 2\sqrt{\frac{2}{\tau}}$. Указанный процесс фильтрации определяет качественные особенности релаксации начального возмущения.

Пространственная фильтрация Фурье-образа начального возмущения со стороны малых волновых чисел эквивалентна добавлению к нему, с обратным знаком, части, локализованной в круге радиуса κ_1 . Это приводит к вычитанию из начального возмущения соответствующего прообраза по Фурье, локализованного в координатном представлении, в круге радиуса $\xi_1 = \frac{2\pi}{\kappa_1}$. При $\tau \to 0$, $\xi_1 = \frac{4\pi}{\tau} \to \infty$. Такое дальнодействующее влияние исходного возмущения определяется действием силы тяжести. Это наглядно видно при переходе и размерным перемещениям: радиус дальнодействующего возмущения $r_1 = \frac{\xi_1}{k_*} = \frac{4\pi\mu}{\rho gt}$. Образно говоря, возмущение тонет в окружающей жидкости, искажая форму ее поверхности на большом расстоянии.

Локализация Фурье-образа возмущения в круге радиуса κ_2 приводит к расширению его внешней границы, в координатном представлении, до окружности радиуса $\xi_2 = \frac{2\pi}{\kappa_2}$. В размерных переменных $r_2 = \frac{\xi_2}{k_*} = \frac{\pi \sigma t}{\mu}$, т.е. указанный эффект связан с действием сил поверхностного натяжения.

Для оценки значения возмущения в начале координат воспользуемся тем фактом, что

$$h(0,\tau) = \int h_{\kappa}(\tau) \frac{d^2\kappa}{(2\pi)^2}.$$

Тогда

$$h\left(0,\tau\right) \simeq \int_{\kappa_{1}(\tau) \leq |\kappa| \leq \kappa_{2}(\tau)} h_{\kappa}^{0} \frac{d^{2}\kappa}{\left(2\pi\right)^{2}}.$$

Сформулированные выше приближенные утверждения основаны на замене реальной функции $e^{-\tau/\theta(\kappa)}$ на ступенчатую. Поэтому можно ожидать лишь приближенного соответствия между описанием, основанном на этих утверждениях, и ходом реального процесса релаксации возмущения.

Рассмотрим подробнее релаксацию возмущений, имеющих различный пространственный масштаб и форму. Для иллюстрации выявляемых качественных закономерностей будем использовать графики, получаемые на основании точного решения (25), (27).

3.3. Релаксация длинноволнового возмущения под действием силы тяжести

Если характерный безразмерный масштаб области, занятой возмущением $L \gg 1$, то Фурье-образ этого возмущения сосредоточен в области с характерным размером $\frac{2\pi}{L} \ll 1$. Релаксация такого возмущения на начальном этапе определяется, в основном, фильтрацией его Фурье-образа со стороны малых волновых чисел, т.е. действием силы тяжести. При этом, как было показано выше, к начальному возмущению добавляется, взятый с обратным знаком, прообраз части Фурье-образа начального возмущения, лежащей в круге радиуса $\kappa_1(\tau)$. В координатном представлении эта добавка сосредоточена в круге радиуса $\xi_1 = 2\pi/\kappa_1(\tau)$ и имеет амплитуду

$$\Delta h\left(0,\tau\right) \simeq \int\limits_{|\kappa| \leqslant \kappa_{1}(\tau)} h_{\kappa}^{0} \frac{d^{2}\kappa}{\left(2\pi\right)^{2}}$$

На начальной стадии процесса релаксации, когда $\kappa_1 \ll 2\pi/L$, соответственно $\xi_1 \gg L$,

$$\Delta h(0,\tau) \simeq \frac{1}{4\pi} \kappa_1^2(\tau) h_{\kappa}^0 \big|_{\kappa=0} = \frac{\tau^2}{16\pi} \int h^0(\xi) d^2\xi.$$

За счет такой длинноволновой добавки исходное возмущение опускается (при положительном объеме возмущения) на $\Delta h(\tau)$, практически без искажения формы. Вне области начального возмущения возникает дополнительное возмущение, имеющее амплитуду $\Delta h(\tau)$ и радиус затухания $\xi_1(\tau)$. При больших временах форма дополнительного возмущения несколько искажается, его радиус уменьшается и становится соизмеримым с размерами начального возмущения. К моменту $\tau_1 = 4\pi/L$, когда $\kappa_1 = 2\pi/L$, процесс релаксации возмущения в основном заканчивается. Для иллюстрации указанных эффектов на Рис. 2,3 представлена релаксация осесимметричного длинноволнового возмущения.

Если характерные размеры начального возмущения в двух взаимно перпендикулярных направлениях сильно различаются, то эволюция такого возмущения, как и в рассматриваемом выше случае, определяется, в основном, действием силы тяжести, однако процесс релаксации происходит несколько сложнее. Отметим, что для возмущения, вытянутого вдоль оси ξ_1 , $(L_1 \gg L_2 \gg 1)$ область локализации Фурье-образа имеет обратное соотношение размеров $2\pi/L_1 \ll 2\pi/L_2$. Удаление из спектра возмущения круга радиусом $\kappa_1(\tau) = \frac{\tau}{2}$ приводит, на начальном этапе, к образованию симметричного длинноволнового возмущения радиуса $4\pi/\tau$ и амплитуды $\Delta h = \frac{\tau^2}{16\pi} \int h^0(\xi) d^2\xi$. На этом этапе различие поперечных масштабов возмущения не сказывается практически на характере его эволюции. Возмущение оседает как целое, причем его амплитуда убывает по закону $h(0, \tau) = h^0(0) - \Delta h(\tau)$.



РИС. 2. Релаксация длинноволнового осесимметричного возмущения. Начальная форма возмущения $h_0 = h^0(0) e^{-\xi^2/L^2}$, L = 20; $1 - \tau = 0$; $2 - \tau = 0, 1$; $3 - \tau = 0, 6$



Рис. 3. Убывание амплитуды длинноволнового осесимметричного возмущения. Начальная форма возмущения $h_0=h^0\left(0
ight)e^{-\xi^2/L^2},\,L=20$

С момента $\tau = 4\pi/L_1$, когда $\kappa_1(\tau) = 2\pi/L_1$, область дальнего влияния возмущения теряет круговую симметрию. В направлении оси ξ_1 ее масштаб ξ_1^* становится, и в дальнейшем поддерживается, равным L_1 , а вдоль оси ξ_2 эта область продолжает сжиматься по закону $\xi_2^* = 4\pi/\tau$. При этом амплитуда возмущения начинает убывать по линейному закону $h(0,\tau) = h^0(0) - \Delta h(\tau)$, $\Delta h = \frac{\tau}{4\pi L_1} \int h^0(\xi) d^2 \xi$.

К моменту $\tau = 4\pi/L_2$, когда $\kappa_1(\tau) = 2\pi/L_1$ возмущение практически затухает. На Рис. 4 представлена характерная конфигурация длинноволнового возмущения, масштабы которого по двум осям существенно различаются.



РИС. 4. Конфигурация длинноволнового неосесимметричного возмущения в момент времени $\tau = 0,04$. Начальная форма возмущения $h^0 = h^0(0) \exp\left(-\frac{\xi_1^2}{L_1^2} - \frac{\xi_2^2}{L_2^2}\right), L_1 = 100, L_2 = 20$

3.4. Релаксация коротковолнового возмущения под действием капиллярных сил

Иной характер имеет эволюция возмущения с масштабом $L \ll 1$. Фурье-образ этого возмущения сосредоточен в области с характерным размером $2\pi/L \gg 1$. В этом случае эволюция возмущения на начальной стадии происходит, как и в случае возмущений с большим масштабом, за счет фильтрации его Фурье-образа со стороны малых волновых чисел. Однако, вклад этой области в суммарную амплитуду возмущения мал, и поэтому эффекты оседания возмущения и образования области дальнего влияния, в данном случае, несущественны. Релаксация коротковолнового возмущения определяется, в основном, действием сил поверхностного натяжения, т.е. фильтрацией его Фурье-образа со стороны больших волновых чисел. Процесс релаксации начинается с момента $\tau = L/\pi$, когда $\kappa_2 = 2\pi/L$. При этом размер области, занятой возмущением, начинает возрастать по закону $\xi(\tau) = 2\pi/\kappa_2 = \pi\tau$, а его амплитуда убывает, на начальной стадии, как $\frac{1}{\pi\tau^2} \int h^0(\xi) d^2\xi$. Характерное время затухания возмущения порядка единицы.

На Рис. 5 представлена релаксация коротковолнового осесимметричного возмущения.



РИС. 5. Релаксация коротковолнового осесимметричного возмущения. Начальная форма возмущения $h_0 = h^0(0) e^{-\xi^2/L^2}$, $L = 0, 1; 1 - \tau = 0; 2 - \tau = 0, 1, 3 - \tau = 0, 2$

Остановимся, наконец, на описании релаксации мелкомасштабного возмущения с существенно различными масштабами вдоль осей ξ_1 и ξ_2 : $L_2 \ll L_1 \ll 1$. Эволюция такого возмущения начинается с момента $\tau = L_2/\pi$, при этом его масштаб в направлении оси ξ_2 начинает возрастать, как $\pi \tau$, а в направлении оси ξ_1 меняется слабо. При этом амплитуда возмущения убывает по закону $h(0,\tau) = \frac{2}{\pi L_1 \tau} \int h^0(\xi) d^2 \xi$. С момента $\tau = L_1/\pi$ масштабы возмущения по направлению обеих осей становятся соизмеримыми. С этого момента возмущение становится осесимметричным, а его радиус растет как $\pi \tau$. Амплитуда возмущения при этом падает быстрее, чем на первом этапе: $h(0,\tau) = \frac{1}{\pi \tau^2} \int h^0(\xi) d^2 \xi$. Процесс релаксации заканчивается, в основном, к моменту $\tau = 1$. На Рис. 6 представлена картина релаксации коротковолнового неосесимметричного возмущения. Видно, что с течением времени возмущение приобретает осевую симметрию.



РИС. 6. Конфигурация коротковолнового неосесимметричного возмущения. Начальная форма возмущения $h^0 = h^0(0) \exp\left(-\frac{\xi_1^2}{L_1^2} - \frac{\xi_2^2}{L_2^2}\right), L_1 = 0, 2;$ $L_2 = 0, 02; a - \tau = 0, 02; b - \tau = 0, 2$

4. Заключение

Теоретически исследован процесс релаксации малого возмущения плоской поверхности вязкой несжимаемой жидкости под действием капиллярных и гравитационных сил. Предложен метод качественного анализа конфигурации возмущения, основанный на пространственной фильтрации Фурье-образа исходного возмущения. Показано, что под действием силы тяжести вокруг исходного возмущения возникает дополнительное длинноволновое возмущение, которое обеспечивает нулевой суммарный объем суммарного возмущения. Капиллярные силы приводят к возрастанию размера области, занятой возмущением.

Работа поддержана ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы» (контракты NK-526P, 14.740.11.0879, 16.740.11.0030) и грантом 11-08-00267 РФФИ.

Литература

- [1] Хаппель Дж., Бреннер Г. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса М.: Мир, 1979. 630 с.
- [2] Френкель Я.И. Вязкое течение в кристаллических телах // ЖЭТФ. 1946. Т. 16, № 1. С. 29–38.

Релаксация малых возмущений плоской поверхности высоковязкой жидкости

- [3] Tanveer S., Vasconcelos G.L. Bubble Breakup in two-dimensional Stokes flow // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73, No. 21. – P. 2845–2848.
- [4] Jeong J.-T., Moffatt H.K. Free-surface cusps associated with flow at low Reynolds number // J. Fluid Mech. 1992. – V. 241. – P. 1–22.
- [5] Pozrikidis C. Numerical studies of singularity formation at free surfaces and fluid interfaces in two-dimensional Stokes flow // J. Fluid Mech. – 1997. – V. 331. – P. 145–167.
- [6] Hopper R.W. Coalescence of two equal cylinders: exact results for creeping viscous plane flow driven by capillarity // J. Am. Ceram. Soc. – 1984. – V. 67, No. 12. – P. 262–264.
- [7] Чивилихин С.А., Гусаров В.В., Попов И.Ю. Течения в наноструктурах: классические и квантовые модели // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2012. – Т. 3, № 1. – С. 7–26.
- [8] Ламб Г. Гидродинамика ОГИЗ, Москва, 1947. 929 с.
- [9] Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика Физматгиз, Москва, 1959. 700 с.
- [10] Чивилихин С.А. Релаксация малого локального возмущения поверхности вязкой жидкости в приближении Стокса // Известия АН СССР. Механика жидкости и газа. – 1983. – Т. 3. – С. 133–137.

RELAXATION OF SMALL PERTURBATIONS OF HIGHVISCOUS LIQUIDS PLANAR SURFACE

S.A. Chivilikhin

The relaxation of small local perturbation of highviscous liquids of infinite depth planar surface due to gravitation and capillary forces. The analytical solution was obtained and qualitative features were discovered.

Keywords: quasisteady-state Stokes approximation, free surface, linear approximation, relaxation of perturbation.

Sergey Chivilikhin – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, associate professor, PhD, senior scientist, sergey.chivilikhin@gmail.com

УДК 546.881, 544.015.4, 54.052

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ, ПОЛУЧАЕМЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ И ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДАМИ

С.В. Балахонов¹, В.К. Иванов^{1,2}, А.Е. Баранчиков², Б.Р. Чурагулов^{1,2}

¹Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия ²Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия balakhonov@inorg.chem.msu.ru

PACS 61.46.+w, 61.50.Ks

В настоящей работе рассматривается влияние способа нагрева реакционной смеси на фазовый состав и морфологию продуктов в процессе гидротермального и гидротермально-микроволнового синтеза наноматериалов на основе оксидов ванадия. Показано, что обычная гидротермальная обработка ксерогеля V₂O₅·nH₂O приводит к образованию фаз V₃O₇ и V₆O₁₃ с одномерной морфологией, в то время, как гидротермальномикроволновая обработка того же прекурсора приводит лишь к искажению кристаллической структуры с возможным образованием сверхструктуры.

Ключевые слова: Гидротермальный синтез, гидротермально-микроволновой синтез, оксиды ванадия.

1. Введение

В последние десятилетия особое внимание исследователей привлекают наноматериалы, обладающие уникальными механическими [1], электрическими [2] и другими свойствами, обусловленными значительным вкладом избыточной поверхностной энергии. Такие материалы применяются в самых разнообразных областях, одной из которых является энергетика и создание альтернативных источников тока, в том числе литий-ионных аккумуляторов [2,3], благодаря большой площади поверхности и малой длине диффузии катионов лития.

Одной из важнейших характеристик наноматериалов, обусловливающих их функциональные свойства, является морфология. В последнее время во многих высокоцитируемых журналах появляется все больше работ, посвященных исследованию одномерных (1D) объектов — наностержней [4] и нанотрубок [5]. Именно такие материалы являются наиболее перспективными и удобными для конструирования и сборки устройств наноэлектроники [3].

Одним из наиболее универсальных методов синтеза наноматериалов, в том числе одномерных, является гидротермальный метод (ГТ) [6], позволяющий надежно контролировать состав и морфологию продуктов синтеза. В последнее время исследователи стали также все чаще применять одну из модификаций этого метода, в которой нагрев производится посредством микроволнового воздействия [7]. Данный метод получил название «гидротермально-микроволновой» (ГТ-МВ). Как отмечают авторы [8], внесшие весомый вклад в развитие данного метода, ГТ-МВ синтез, по сравнению с традиционным ГТ синтезом, имеет следующие преимущества: а) увеличение скорости протекания процессов на несколько порядков; б) возможность направленного изменения фазового состава продуктов синтеза; в) увеличение скорости нагрева системы, что позволяет добиться значительной экономии энергии. В то же время, экспериментальные данные о выявлении специфических эффектов MB-воздействия в ходе ГТ синтеза практически отсутствуют.

В связи с этим, в настоящей работе впервые выполнен сравнительный анализ состава и морфологии одномерных (1D) и слоистых (2D) наноматериалов на основе оксидов ванадия, синтезированных в ГТ и ГТ-МВ условиях.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез прекурсора

В качестве исходного вещества использовали ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$, который получали по методике, подробно описанной нами ранее [9–13]: порошок V_2O_5 (0,5 г) помещали в 30 мл раствора H_2O_2 (15%). После протекания экзотермической реакции образовалась темно-коричневая масса геля $V_2O_5 \cdot nH_2O$, которую далее высушивали при температуре 60 °C в течение 3 суток.

2.2. Гидротермальный синтез

Гидротермальный синтез осуществляли в реакторе Parr 4843 (Parr Instrument Co., США). Прекурсор загружали в титановый автоклав с дистиллированной водой (степень заполнения 80–90%), герметично его закрывали и помещали в печь. Нагрев проводили в изотермическом режиме при 180 °C в течение 6 ч (скорость нагрева печи 5 °C/мин). После окончания синтеза и охлаждения автоклава образец извлекали из ячейки, 3 раза промывали дистиллированной водой и высушивали при 60 °C в течение 3 суток.

2.3. Гидротермально-микроволновой синтез

Гидротермально-микроволновой синтез проводили на установке Berghof Speedwave MWS-3+. Прекурсор загружали в тефлоновый автоклав, который далее заполняли дистиллированной водой (степень заполнения 60–70%) и помещали в установку. Нагрев проводили в изотермическом режиме при 180 °C в течение 6 ч (скорость нагрева 50 °C/мин). После проведения синтеза и охлаждения автоклава образец извлекали из ячейки, 3 раза промывали дистиллированной водой и высушивали при 60 °C в течение 3 суток.

2.4. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония). Съёмку проводили в режиме на отражение (геометрия Брегга-Брентано) с использованием СиК α излучения ($\lambda_{cp.} = 1,54183$ Å). Параметры съёмки: интервал углов $2\theta = 3 - 80$ °, шаг по $2\theta - 0,02$ °, скорость регистрации спектров – 5 ° 2 θ /мин. Компьютерную обработку рентгенограмм и уточнение параметров кристаллической решетки проводили в пакете программ Win XPow.

2.5. Исследование морфологии

Исследования морфологии образцов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе SUPRA 50VP (LEO, Германия), оснащенном катодом с полевой эмиссией. Напряжение на ускоряющем электроде — 5–20 кВ; использованные увеличения — от ×1000 до ×50000.
2.6. Исследование термической стабильности

Термическую стабильность образцов исследовали на термоанализаторе NETZSCH STA 409 PC/PG в атмосфере аргона. Для измерений использовали следующий режим съемки: интервал температур 30–600 °C, скорость нагрева 10 °C/мин.

3. Результаты

3.1. Синтез образцов

Известно, что состав и структура ксерогелей на основе оксида ванадия (V) в значительной степени зависят от условий синтеза [14, 15], поэтому, для исключения влияния предыстории во всех последующих синтезах был использован один и тот же исходный ксерогель, далее обозначенный как **ПР**.

На следующем этапе ксерогель подвергали ГТ и ГТ-МВ обработке при одинаковой температуре (180 °C) и длительности (6 ч) синтеза. Полученные в результате образцы (Табл. 1¹) были проанализированы с использованием комплекса физико-химических методов. Следует отметить, что продуктом ГТ синтеза являлся образец, состоящий из смеси фаз, имеющих зеленую и желтую окраску. Для более детальной характеризации эта смесь была разделена вручную после высушивания на бумажном фильтре. Фаза желтого цвета была обозначена как «*ГТ-ж*», зеленого — «*ГТ-з*». Очевидно, что такой способ не обеспечивал полного разделения фаз, поэтому каждый полученный таким образом образец мог являться неоднофазным.

Маркировка	Метод синтеза	Фазовый состав	Микроморфология	Цвет образца
ПР	Золь-гель	$V_2O_5 \cdot nH_2O$	Двумерная	Коричневый
ГТМВ	ГТ-МВ	$V_2O_5 \cdot mH_2O$	Двумерная	Коричневый
ГТ-з	ГТ	V_3O_7, V_6O_{13}	Одномерная	Зеленый
ГТ-ж	ГТ	V ₆ O ₁₃	Одномерная	Желтый

ТАБЛИЦА 1. Маркировки синтезированных образцов и их описание.

3.2. Рентгенофазовый анализ

На рис. 1 приведены рентгенограммы всех полученных образцов. Во всех публикациях, посвященных исследованию ксерогелей $V_2O_5 \cdot nH_2O$, например [14, 15], говорится о том, что пик (001) всегда наблюдается в диапазоне углов $\sim 7-11 \circ 2\Theta$, поэтому для исследования полученных образцов был выбран диапазон углов 3–80 $\circ 2\Theta$. В нашем случае в образце **ПР** (Табл. 1) наиболее интенсивный пик (001) фазы $V_2O_5 \cdot nH_2O$ соответствует межплоскостному расстоянию, равному 11,794(23) Å(рис. 1., врезка).

Образец *ГТМВ* характеризуется аналогичной дифракционной картиной с серией рефлексов (00l), за тем исключением, что рефлекс (00l) наблюдается при значительно меньших углах (около 3,8 ° 2 θ), вследствие чего межплоскостное расстояние для данного образца составляет 22,840(16) Å. Удвоение параметра кристаллической решетки может происходить из-за возможного появления сверхструктуры, которая способна образоваться

¹В формулах ксерогелей ПР и ГТМВ используются коэффициенты n и m для того, чтобы подчеркнуть, что это отличающиеся фазы с различным содержанием воды.



Рис. 1. Рентгенограммы образцов *ПР*, *ГТМВ*, *ГТ-з* и *ГТ-ж*. На вставке изображена схема структуры ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Символом «о» отмечены пики фазы V_6O_{13} , символом «+» — пики фазы V_3O_7

в результате процесса деформации кристаллической структуры ксерогеля в ГТ-МВ среде. В целом, на основании данных РФА (Рис. 1) можно заключить, что образец *ГТМВ*, также как и *ПР*, представляет собой ксерогель $V_2O_5 \cdot mH_2O$.

Продукты ГТ метода синтеза по фазовому составу отличаются от образцов, полученных ГТ-МВ методом. Согласно данным РФА (рис. 1), ГТ обработка, в отличие от ГТ-МВ синтеза, приводит к формированию фаз V₃O₇ (JCPDS PDF-2 [27–940]) (зеленого цвета) и V₆O₁₃ (JCPDS PDF-2 [78–983]) (желтого цвета). Следует отметить, что на рентгенограмме образца *ГТ-з* присутствуют рефлексы только фазы V₃O₇, а рентгенограмма *ГТ-ж* содержит как рефлексы фазы V₃O₇, так и V₆O₁₃.

3.3. Морфология образцов

Согласно данным РЭМ (рис. 2), образец *ГТМВ* состоит из агрегированных слоистых чешуек. Для ксерогелей на основе оксида ванадия такая морфология является характерной [14, 15]. Таким образом, данные РЭМ подтверждают сделанный на основании данных РФА вывод о том, что ГТ-МВ обработка не приводит к кристаллизации каких-либо других ванадий содержащих фаз.



РИС. 2. Микрофоторгафии образцов ГТМВ (а), ГТ-3 (б) и ГТ-ж (в)

Напротив, образцы *ГТ-з* и *ГТ-ж*, согласно данным РЭМ (Рис. 26, 2в), состоят из частиц, имеющих ярко выраженную одномерную морфологию. Диаметр полученных вискеров составляет 50–300 нм, длина достигает 10 мкм. Хотя отношение длины к ширине этих волокон (аспектное соотношение), достигающее 200/1, не является рекордным для неорганических материалов, такое значение не так часто встречается в литературе [2]. Образование одномерных продуктов гидротермального синтеза можно выявить также визуально, поскольку после синтеза в реакционной среде образуются вещества зеленого и желтого цветов, по внешнему виду напоминающие тину — очень тонкие и длинные перепутанные друг с другом волокна, хорошо различимые невооруженным глазом.

3.4. Термические свойства

На рис. 3 представлены кривые потери массы для образцов **ПР**, **ГТМВ**, **ГТ-з** и **ГТж**. Для образцов **ГТ-з** и **ГТ-ж** (рис. 36, в) в интервале температур 100–600 °С не наблюдается выраженных стадий потери массы.



РИС. 3. Данные термогравиметрического анализа для образцов **ПР** (а), **ГТ-з** (б), **ГТ-ж** (в) и **ГТМВ** (г)

Для образца *ПР* при температуре ~280–310 °C наблюдается небольшая потеря массы (около 2.5 %), вероятно соответствующая выделению молекул воды из межслоевого пространства ксерогеля. Кривая потери массы ксерогеля *ГТМВ* характеризуется наличием двух выраженных стадий при температурах ~180–230 °C и ~300–360 °C. По всей видимости, первая стадия соответствует частичному выделению воды из межслоевого пространства с последующим разрушением сверхструктуры и образованием слоистой структуры, характерной для исходного ксерогеля. Вторая стадия (~300–360 °C), как и в случае *ПР*, относится к удалению молекул воды из межслоевого пространства. Из общего вида термогравиметрических кривых можно заключить, что в структуре образца *ГТМВ* воды содержится в ~5,6 раза больше, чем в прекурсоре *ПР*. В общей сложности на двух ступенях при ~180–230 °C и ~300–360 °C образец *ГТМВ* теряет около 14% массы, что соответствует формуле V₂O₅·1,74H₂O (т.е. m=1,74). Образец *ПР* при температуре ~280–310 °C теряет около 2,5% массы, что соответствует составу V₂O₅·0,31H₂O (т.е. n= 0,31). Данные величины говорят о том, что в процессе ГТ-МВ обработки, по всей видимости, происходит встраивание существенного количества воды в структуру ксерогеля.

4. Обсуждение результатов

Полученные в настоящей работе результаты иллюстрируют различия в морфологии, фазовом и химическом составе образцов, полученных ГТ и ГТ-МВ методами из одного и того же прекурсора. ГТ-МВ обработка, по всей вероятности, способствует искажению структуры ксерогеля и внедрению в кристаллическую решетку дополнительных молекул воды, что приводит к появлению сверхструктуры и удвоению соответствующего параметра кристаллической решетки (Рис. 1, 4).

Следует отметить, что задача по уточнению кристаллической структуры ксерогеля V_2O_5 nH₂O в научном сообществе до конца не решена, поскольку дифракционные данные



Рис. 4. Схема структурных изменений, происходящих в ходе ГТ и ГТ-МВ обработки. Все структуры представлены в плоскости *ac*

обычно очень скудны. Ранее, с использованием спектроскопических методов, была создана модель структуры ксерогеля [14, 15]: считается, что структурные слои состоят из тетрагональных пирамид VO₅, соединенных между собой по ребрам с противоположным направлением вершин (в некоторых случаях структуру изображают состоящей не из пирамид, а из октаэдров) так, что в плоскости ас каждый слой является гофрированным. Слои, в свою очередь, соединяются между собой слабыми связями, однако расстояние между слоями может легко меняться, в зависимости от природы внедряющегося в межслоевое пространство катиона или молекулы. Как правило, в межслоевом пространстве находятся молекулы воды (на рис. 4 им соответствуют атомы кислорода; слишком легкий водород в неорганических структурах обычно не изображают). Возможно, что в структурных пространствах находится не вода, а катионы гидроксония, поскольку существует альтернативная запись формулы ксерогеля H_xV₂O₅·nH₂O, которая, во-первых, показывает наличие катионов V⁴⁺ и V⁵⁺ в составе, а во-вторых, что протоны с легкостью могут подвергаться ионному обмену на другие катионы различного радиуса. Несмотря на то, что для получения ксерогеля **ПР** использовался кристаллический V₂O₅ (т.е. фаза, в которой катионы ванадия имеют степень окисления только 5+), появление катионов V⁴⁺ связывают с протеканием золь-гель процесса, в котором катионы V⁴⁺ являются необходимым фактором стадии гелеобразования [15].

В ходе обычной ГТ обработки протекает химическая реакция по схеме:

$$(3a+6b) \operatorname{VO}_{\mathbf{x}} \cdot n\operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \to a\operatorname{V}_{3}\operatorname{O}_{7} + b\operatorname{V}_{6}\operatorname{O}_{13} + (3a+6b) n\operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \quad (\mathbf{x} = 2 \div 2, 5), \qquad (1)$$
$$\mathbf{x} = (7a+13b) / (3a+6b),$$

где формула VO_x·nH₂O относится к ксерогелю **ПР**. Продуктами данной реакции являются фазы V₃O₇ и V₆O₁₃, характеризующиеся наличием катионов ванадия со смешанной степенью окисления (V⁴⁺/V⁵⁺), структура которых, в отличие от ксерогеля, представляет собой трехмерный каркас. Следует отметить, что протекание окислительно-восстановительного

процесса в ходе ГТ обработки маловероятно, поэтому наличие катионов ванадия в различных степенях окисления в продуктах синтеза объясняется присутствием V^{4+} в исходном ксерогеле [14, 15].

В структуре V_3O_7 (рис. 4) присутствуют октаэдры VO_6 и тетрагональные пирамиды VO_5 , при этом пирамиды VO_5 соединяются между собой ребрами с противоположным направлением вершин (такой способ соединения пирамид характерен для структуры ксерогеля). Пирамиды объединяются с октаэдрами по вершинам, образуя при этом ажурную структуру, характеризующуюся наличием в плоскости *ac* сильно искаженных туннелей 2×1 , которые направлены вдоль оси *b*. В структуре V_3O_7 присутствуют только октаэдры VO_6 , соединенные как ребрами, так и вершинами.

На наш взгляд, наблюдаемое различие в фазовом составе и морфологии продуктов ГТ и ГТ-МВ синтеза можно объяснить влиянием способа нагрева на физико-химические свойства образующихся веществ. Как известно, микроволновое излучение способствует более быстрому и равномерному нагреву всего объема реакционной среды, в результате чего в автоклаве отсутствуют значимые градиенты температуры. Следовательно, в ходе кристаллизации фаз рост зародышей происходит одинаково во всех направлениях, что приводит к образованию изотропных частиц. В случае обычной ГТ обработки, нагрев автоклава происходит неравномерно, при этом температура среды у стенок автоклава выше, чем в объеме. Образующиеся из-за градиентов конвекционные потоки жидкости способствуют кристаллизации анизотропных частиц ванадий содержащих фаз в более холодной части автоклава, что приводит к образованию наностержней по схеме (1).

5. Выводы

В настоящей работе гидротермальным и гидротермально-микроволновым методами получены одномерные (V_3O_7 и V_6O_{13}) и двумерные ($V_2O_5 \cdot mH_2O$, m=1,74) наноматериалы, а также выявлено влияние способа нагрева реакционной смеси на состав и морфологию продуктов синтеза. Установлено, что в результате обычной гидротермальной обработки происходит образование одномерных частиц фаз, отличающихся по своему составу от исходного вещества, в то время как гидротермально-микроволновой метод приводит к искажению структуры исходного ксерогеля с образованием двумерных частиц состава $V_2O_5 \cdot 1,74H_2O$, характеризующихся наличием сверхструктуры.

Авторы работы благодарны А.В. Харченко за помощь в исследовании образцов методом ТГА. Настоящие исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00463а), Программы Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (грант НШ-6143.2012.3), а также ООО «ОПТЭК» (грант на реализацию проекта «Создание композитного катодного материала нанонити/аэрогель на основе оксидов ванадия для использования в литий-ионных аккумуляторах»). Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

Литература

- Vivekchand S.R.C., Ramamurty U. and Rao C.N.R. Mechanical properties of inorganic nanowire reinforced polymer-matrix composites // Nanotechnology. – 2006. – V. 17. – P. S344–S350.
- [2] Gao Sh., Chen Zh., Wei M., Wei K., Zhou H. Single crystal nanobelts of V₃O₇·H₂O: A lithium intercalation host with a large capacity // Electrochim. Acta. – 2009. – V. 54. – P. 1115–1118.
- [3] Chen J., Liu Yo., Minett A.I., Lynam C., Wang J. and Wallace G.G. Flexible, Aligned Carbon Nanotube/Conducting Polymer Electrodes for a Lithium-Ion Battery // Chem. Mater. – 2007. – V. 19, No. 15. – P. 3595–3597.

- [4] Pavasupree S., Suzuki Yo., Kitiyanan A., Pivsa-Art S., Yoshikawa S. Synthesis and characterization of vanadium oxides nanorods // J. Solid State Chem. – 2005. – V. 178. – P. 2152–2158.
- [5] Remškar M. Inorganic Nanotubes // Adv. Mater. 2004. V. 16, No. 17. P. 1497-1504.
- [6] Byrappa K., Yoshimura M. Handbook of Hydrothermal Technology New York: William Andrew Publishing, 2001. – 870 p.
- [7] Komarneni S., Roy R., Li Q. Microwave-hydrothermal Synthesis of Ceramic Powders // Mater. Res. Bull. 1992. – V. 27, No. 12. – P. 1393–1405.
- [8] Komarneni S., Pidugu R., Li Q. H., and Roy R. Microwave-hydrothermal Processing of Metal Powders // J. Mater. Res. – 1995. – V. 10, No. 7. – P. 1687–1692.
- [9] Balakhonov S.V., Astafyeva K.I., Efremova M.V., Kulova T.L., Skundin A.M., Churagulov B.R., and Tretyakov Yu.D. Completely functional composite cathode material based on an aerogel of vanadium oxides // Mendeleev Commun. – 2011. – V. 21. – P. 315–317.
- [10] Balakhonov S.V., Tsymbarenko D.M., Meskin P.E., Churagulov B.R., Goodilin E.A., and Tretyakov Yu.D. Hydrothermal synthesis of a novel phase of vanadia-based nanowhiskers // Mendeleev Commun. – 2010. – V. 20. – P. 153–155.
- [11] Балахонов С.В., Лучинкин Д.С., Ефремова М.В., Чурагулов Б.Р., Третьяков Ю.Д. Синтез и физикохимические свойства литированных нановискеров на основе оксидов ванадия // НАНОСИСТЕМЫ: физика, химия, математика. 2011. — Т. 2, № 3. — С. 102–112.
- [12] Кулова Т.Л., Скундин А.М., Балахонов С.В., Семененко Д.А., Померанцева Е.А., Вересов А.Г., Гудилин Е.А., Чурагулов Б.Р., Третьяков Ю.Д. Исследование электрохимического внедрения лития в структуру вискеров на основе барий-ванадиевой бронзы BaV₈O_{21-δ} // Защита металлов. 2008. Т. 44. С. 45–48.
- [13] Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р. Гидротермальный синтез и исследование физико-химических свойств ионных сит на примере MnO2 со структурой тодорокита и вискеров на основе V₂O₅ // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». — 2008. — Т. 57. — С. 65–71.
- [14] Petkov V., Trikalitis P.N., Bozin E.S., Billinge S.J.L., Vogt T., Kanatzidis M.G. Structure of V₂O₅·nH₂O Xerogel Solved by the Atomic Pair Distribution Function Technique // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124, No. 34. P. 10157–10162.
- [15] Giorgetti M., Berrettoni M., Smyrl W.H. Doped V₂O₅-Based cathode materials: Where does the doping metal go? An x-ray absorption Spectroscopy study // Chem. Mater. – 2007. – V. 19, No. 24. – P. 5991–6000.

DIFFERENCES IN PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF VANADIUM OXIDE NANOMATERIALS SYNTHESIZED BY HYDROTHERMAL AND MICROWAVE-HYDROTHERMAL METHODS

S.V. Balakhonov, V.K. Ivanov, A.E. Barantchikov, B.R. Churagulov

An influence of heating mode of a reaction system on phase composition and morphology of products during hydrothermal and microwave-hydrothermal synthesis of vanadium oxide nanomaterials is presented at the current work. The common hydrothermal treatment of $V_2O_5 \cdot nH_2O$ xerogel is proved to give rise one-dimensional V_3O_7 and V_6O_{13} phases. On the other hand, microwave-hydrothermal treatment of the same precursor leads to xerogel crystal structure distortion and to possible formation of superstructure.

Keywords: hydrothermal synthesis, microwave-hydrothermal synthesis, vanadium oxides.

S.V. Balakhonov - Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia,

balakhonov@inorg.chem.msu.ru, sergey.balakhonov@gmail.com

V.K. Ivanov – Lomonosov Moscow State University, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Science, Moscow, Russia, van@igic.ras.ru

A.E. Barantchikov – Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Science, Moscow, Russia, a.baranchikov@yandex.ru

B.R. Churagulov – Lomonosov Moscow State University, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Science, Moscow, Russia, churagulov@inorg.chem.msu.ru

НАНОСИСТЕМЫ: ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА, 2012, 3 (4), С. 75-81

УДК 544.344.015.4-17, 661.883.1, 661.882.23-14, 661.882.27

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ZrO₂—TiO₂ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

А.К. Василевская, О.В. Альмяшева

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия a.k.vasilevskaya@gmail.com, almjasheva@mail.ru

PACS 61.46.-w

Исследовано влияние химической предыстории исходных реагентов на протекание химических реакций в системе ZrO_2 —TiO₂ в гидротермальных условиях. Показано, что формирование фазы (Zr,Ti)₂O₄ с флюоритоподобной структурой возможно при температуре 240 °C, причем определяющим является процесс зародышеобразования на стадии соосаждения гидроксидов.

Ключевые слова: наночастицы, нанокомпозиты, фазовые равновесия, структурные превращения, ZrO₂, TiO₂, гидротермальный синтез.

1. Введение

В последнее время нанокристаллические порошки оксидов переходных металлов становятся все более привлекательными для исследователей вследствие перспективности их применения в катализе, мембранах с селективной проницаемостью, сенсорных датчиках, миниатюризированных электронных и магнитных устройствах [1,2]. Способы получения подобных материалов можно разделить на несколько групп: осаждение из растворов солей, золь-гель метод, гидротермальный синтез, осаждение из газовой фазы, плазмохимический метод и другие [1–5]. При этом физико-химические свойства образующихся продуктов существенно зависят от многих факторов: тип процесса, состав, структура, размеры и морфология исходных веществ, их концентрация, порядок и скорость смешения компонентов, pH-среды, температура, давление продолжительность синтеза и т.д. Немаловажным фактором, влияющим на конечные свойства системы является взаимное влияние компонентов друг на друга, так, например, в работах в [6,7] обнаружено, что при гидротермальной обработке композиций в системе ZrO₂—Al₂O₃—H₂O, полученных осаждением гидроксида одного из компонентов на оксидные наночастицы другого существует возможность образования термически устойчивого аморфного оксида алюминия. Такое необычное для Al₂O₃ поведение, авторы объясняют наличием пространственных затруднений в виде наночастиц ZrO₂, препятствующих кристаллизации оксида алюминия.

Диоксиды циркония и титана ZrO_2 , TiO_2 являются веществами способными к обратимым и необратимым полиморфным превращениям. Диоксид циркония при атмосферном давлении может кристаллизоваться в трех модификациях: моноклинной (*m*-ZrO₂), тетрагональной (*t*-ZrO₂) и кубической (*c*-ZrO₂). При комнатной температуре стабильной является моноклинная модификация, которая с повышением температуры обратимо переходит сначала в тетрагональную, а затем в кубическую. Экспериментально установлена возможность метастабильного существования при комнатной температуре высокотемпературных модификаций *t*,*c*-ZrO₂, особенно характерная для нанокристаллического диоксида циркония [8, 9]. Оксид титана в природе встречается в четырех полиморфных модификациях: брукита, относящегося к орторомбической сингонии, анатаза и рутила, относящихся к тетрагональной сингонии и TiO_2 , относящегося к моноклинной сингонии [10]. Считается, что для TiO_2 термодинамически стабильной является только модификация рутила [10]. Также экспериментально установлено, что с уменьшением размера частиц наблюдается обратное изменение относительной стабильности полиморфных модификаций [3].

Фазообразование в системе ZrO_2 —TiO₂ изучалось в ряде работ [1, 2, 11–14], но подробно описана лишь высокотемпературная область фазовой диаграммы, как правило, выше 1000–1200 °C. Исследований поведения данной системы в низкотемпературной области, а так же учитывающих размер частиц компонентов крайне мало. Вместе с тем, для создания новых материалов в том числе, на основе композиций ZrO_2 —TiO₂, могут быть перспективны наноразмерные композиции реакционная активность, поведение, строение и свойства которых определяется в большой степени размерами составляющих их частиц [15].

Таким образом, целью настоящей работы является определение влияния химической предыстории прекурсоров и взаимного влияния компонентов на закономерности образования и полиморфные превращения в наноразмерной композиции на основе системы ZrO₂—TiO₂, полученной в условиях гидротермальной и термообработки.

2. Экспериментальная часть

В качестве исходных использовались композиции полученные методом осаждения гидроксидов циркония и титана из растворов солей ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (чда), TiCl₄ (хч)) 12M раствором NH₄OH (осч). Осаждение проводилось двумя путями. В первом случае осаждение ZrO(OH)₂ осуществлялось в суспензии предварительно синтезированных частиц TiO₂·H₂O (образец №1), во втором — образец №2 — осуществлялось совместное осаждение гидроксидов цирконила и титана из смеси растворов соответствующих солей, причем концентрация раствора TiCl₄ вирировалась от концентрированного раствора — образец №2а, до раствора с концентрацией 0,445 моль/л (разбавленный раствор) — образец №26. Концентрация раствора оксихлорида циркония оставалась постоянной и составляла 0,5 моль/л.

Полученные композиции подвергали гидротермальной обработке в автоклавах с фторопластовым вкладышем объемом 16 см³ при температуре 200 и 240 °C. Значение давления соответствовало 70 МПа. В качестве гидротермальной среды использовалась дистиллированная вода. Продолжительность изотермической выдержки варьировалась от 2 до 24 ч. По окончании изотермической выдержки и полного остывания автоклавов образцы извлекались и просушивались при 100 °C.

Термообработка исходных композиций проводилась в корундовых тиглях в муфельной печи при температуре 1100 °С. Скорость нагрева составляла 10 °С/мин. Продолжительность изотермической выдержки варьировалась от 2 до 6 ч.

Микроструктуру и элементный состав образцов определяли методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе FEI Company Quanta 200 с приставкой рентгеновского микроанализа EDAX с безазотным охлаждением GENESIS XM 2 60 — Imaging SEM with APOLLO 10.

При проведении рентгенофазового анализа использовали метод порошка. Съемку рентгеновских дифрактограмм проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-700 с использованием CuK α -излучения (λ CuK α =0,54056 нм) в диапазоне углов 2 θ 15–70 градусов. Для идентификации фаз полученные рентгеновские дифрактограммы сравнивали с данными картотеки ICDD. Размер областей когерентного рассеяния определяли по уширению линий рентгеновской дифракции с использованием формулы Шеррера.

77

3. Результаты и их обсуждение

По данным элементного анализа соотношение компонентов в образце №1 близко к эквимольному с небольшим избытком TiO_2 и в пересчете на оксиды составляет ZrO_2 :TiO₂ = (44,7±0,7):(55,3±0,2).

В ходе гидротермальной обработки данной композиции при температуре 200 °C в течение двух часов на дифрактограмме фиксируются рентгеновские максимумы, отвечающие TiO₂ со структурой анатаза и размером ОКР 10 нм, и аморфное гало в области 100% пиков, отвечающих диоксиду циркония моноклинной, кубической и тетрагональной модификаций. При увеличении продолжительности обработки до 4 ч на дифрактограмме на фоне аморфного гало появляется 100%-ый пик, соответствующий тетрагональной и кубической (флюоритоподобной) модификации диоксида циркония (t,c-ZrO₂), а после 6 ч гидротермальной обработки фиксируется и *m*-ZrO₂. Образование фазы на основе упорядоченных двойных оксидов $(Zr,Ti)_2O_4$ не наблюдается (рис. 1, кривые 1–3). При увеличении температуры гидротермальной обработки до 230 °С кристаллизация всех перечисленных выше фаз происходит уже после двух часов изотермической выдержки (рис. 1, кривая 4), причем дальнейшее увеличение продолжительности гидротермальной обработки до 8 ч практически не сказывается ни на размере ОКР полученных оксидов, ни на соотношении *t*,*c*-ZrO₂ и *m*-ZrO₂. Термообработка образца серии №1 на воздухе при температуре 1100 °C в течение 100 мин приводит к образованию *m*-ZrO₂ и рутильной формы TiO₂ (рис. 1, кривая 5), а при увеличении продолжительности изотермической выдержки до 160 мин на дифрактограмме фиксируется максимум, отвечающий следовому количеству соединения (Zr,Ti)₂O₄ (рис. 1, кривая 6). По-видимому, в случае образцов серии №1, в связи с тем, что в качестве прекурсора использовался предварительно полученный TiO₂·*n*H₂O, pearenты оказываются пространственно разделены и слабо влияют на процессы дегидратации и кристаллизации друг друга. Следует отметить, что подобное влияние степени пространственного сопряжения компонентов на ход химических реакций и фазовых превращений наблюдалось и для случая взаимодействия других оксидов [16–19].

Анализ элементного состава образцов, полученных соосаждением из смеси растворов соответствующих солей свидетельствует, что в образце №2а (концентрированный раствор TiCl₄) соотношение элементов в пересчете на оксиды близко к эквимольному и составляет ZrO_2 :TiO₂ = (54,6±0,6):(45,4±0,6), а в образце №2б (разбавленный раствор TiCl₄) – ZrO_2 :TiO₂ = (77,4±0,8):(22,6±0,6). Оба исходных образца являлись рентгеноаморфными.

Согласно анализу рентгеновских дифрактограмм образцов, относящихся к серии №2, гидротермальная обработка при температуре 240 °C в течение 4 ч (рис. 2) в случае соотношения оксидов близкого к эквимольному (образец №2а) приводит к кристаллизации только TiO₂ в модификации анатаза, а ZrO_2 остается в рентгеноаморфном состоянии (рис. 2, кривая 1), в случае же соотношения оксидов ZrO_2 :TiO₂ = 3,5:1 на рентгенограмме вообще не фиксируются пики кристаллических модификаций, т.е. образец остается полностью рентгеноаморфным (рис. 2, кривая 3), тогда как в соответствии с результатами работ [9, 20, 21] гидротермальная обработка индивидуальных гидроксидов титана и циркония в указанных условиях приводит к полной дегидратации и кристаллизации соответствующих оксидов. Такое поведение системы, вероятно, связано с тем, что в данном случае процессом, определяющим формирование продуктов химических реакций является зародышеобразование, которое, по-видимому, сдерживается отсутствием зародышеобразование. Подтверждением данного заключения могут быть результаты работ, посвященных исследованию механизма формирования наночастиц диоксида циркония



Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов серии №1 (осаждение $Zr(OH)_4$ на частицы $TiO_2 \cdot nH_2O$). 1–3 — образцы получены гидротермальной обработкой исходной композиции при температуре 200 °C в течение 2, 4 и 6 ч, соответственно; 4 — образец получен гидротермальной обработкой исходной композиции при температуре 230 °C в течение 2 ч; 5, 6 — образцы получены термической обработкой исходной композиции при температуре 1100 °C в течение 100 и 160 мин

в гидротермальных условиях [22, 23], в которых было показано, что на стадии осаждения формируется гидроксокомплекс [Zr(OH)₂·4H₂O]₄⁸⁺(OH)₈⁻, имеющий структуру, близкую к структуре *t,c*-ZrO₂, и являющийся зародышеобразующим центром для дальнейшего формирования наночастиц диоксида циркония. Отмечалось, что варьируя химический состав раствора-осадителя или химический состав гидротермальных растворов можно либо стабилизировать, либо разрушить структуру гидроксокомплекса и тем самым управлять структурой получаемых наночастиц ZrO₂. В данном случае формирование твердого раствора на основе *t,c*-ZrO₂ (или как отмечается в работах [14] соединения переменного состава (Zr,Ti)₂O₄ с упорядоченной структурой флюорита) происходит как раз на стадии формирования гидроксокомплекса. Причем, следует отметить, что предел растворимости оксида титана в структуре [Zr(OH)₂·4H₂O]₄⁸⁺(OH)₈⁻ несколько выше 23 мол.%, но значительно ниже 45 мол.%. Это объясняет появление при гидротермальной обработке композиции с содержанием TiO₂ 45 мол.% наряду с аморфным гало в области существования 100 % пиков *t,c*-ZrO₂ и (Zr,Ti)₂O₄ рентгеновских максимумов анатазной модификации TiO₂ (рис. 2, кривая 1), кристаллизующейся при обычных для процесса формирования анатаза параметрах



РИС. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов серии №2 после гидротермальной и термической обработки. 1, 2 — образцы полученны гидротермальной обработкой композиции №2а (ZrO_2 —TiO₂ ≈1:1) при температуре 240 °C в течение 4 и 24 ч; 3, 4 — образцы полученны гидротермальной обработкой композиции №2б (ZrO_2 —TiO₂ ≈3,5:1) при температуре 240 °C в течение 4 и 24 ч; 5 — образец полученный термической обработкой на воздухе композиции №2а (ZrO_2 —TiO₂ ≈1:1) при температуре 1100 °C в течение 2 ч; 6 — образец полученный термической обработкой на воздухе композиции №2а (ZrO_2 —TiO₂ ≈1:1) при температуре 1100 °C в течение 2 ч; 6 — образец полученный термической обработкой на воздухе композиции №26 (ZrO_2 —TiO₂ ≈3,5:1) при температуре 1100 °C в течение 2 ч; 6 — образец полученный термической обработкой на воздухе композиции №26 (ZrO_2 —TiO₂ ≈3,5:1) при температуре 1100 °C в течение 2 ч; 6

гидротермальной обработки [20]. При увеличении продолжительности изотермической выдержки до 24 ч в случае гидротермальной обработки образца 2а помимо рефлексов, относящихся к оксиду титана в виде анатаза, появляются рентгеновские максимумы характерные как для t,c-ZrO₂, так и для (Zr,Ti)₂O₄ (рис. 3, кривая 2).

В случае содержания в системе 23 мол% оксида титана, по-видимому, он весь входит в структуру гидроксокомплекса, о чем свидетельствует присутствие на рентгеновской дифрактограмме образца прошедшего гидротермальную обработку при температуре 240 °C в течение 2 ч лишь аморфного гало в области 100% пиков t,c-ZrO₂ и (Zr,Ti)₂O₄ (рис. 2, кривая 3). Увеличение продолжительности изотермической выдержки приводит к фиксации на рентгеновских дифрактограммах пиков отвечающих титанату циркония (Zr,Ti)₂O₄ и кристаллизации *m*-ZrO₂ (рис. 2, кривая 4), что согласуется с диаграммой фазовых равновесий в системе ZrO₂-TiO₂ [14] и свидетельствует о том, что в случае использования процесса соосаждения с последующей гидротермальной обработкой состояние равновесия достигается значительно быстрее, нежели в случае твердофазного синтеза. При термической обработке образцов серии №2 на воздухе при 1100 °С в течение 2 ч наблюдается образование флюоритоподобного (Zr,Ti)₂O₄ (рис. 2, кривые 5, 6). Причем в случае образца с соотношением оксидов близким к эквимольному (образец №2а) кроме пиков, отвечающих (Zr,Ti)₂O₄, фиксируются максимумы TiO₂ в рутильной модификации, что соответствует равновесному состоянию и совпадает с данными фазовой диаграммы [14]. В случае значительного избытка диоксида циркония (образец №2б) состояние соответствующее равновесному, т.е. наличие, помимо пиков фазы на основе (Zr,Ti)₂O₄, пиков *m*-ZrO₂ наблюдается лишь после 6 ч изотермической выдержки.

4. Заключение

Полученные данные показывают, что процесс зародышеобразования лимитирует химические превращения в низкотемпературной области в исследуемой системе. Т.е. к формированию соединения переменного состава (Zr,Ti)₂O₄ со структурой флюорита при низких температурах приводит образование на стадии осаждения гидроксокомплекса

 $[Zr(OH)_2 \cdot 4H_2O]_4^{8+}(OH)_8^-$ в структуре которого растворены ионы Ti⁴⁺. Причем предельное замещение ионов Zr⁴⁺ на ионы Ti⁴⁺ в аморфном гидроксокомплексе значительно ниже 45 мол%.

Таким образом, полученные в работе результаты подтверждают перспективность подхода к управлению твердофазными химическими превращениями и фазовыми трансформациями в наноструктурированных системах, базирующегося на формировании предзародышевых кластеров с заданным строением (см., например, работы [18,22]).

Авторы выражают благодарность В.В. Гусарову за помощь в трактовке результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» (ГК № 16.516.11.6073)) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 11-08-90461-Укр ф а).

Литература

- Bae D-S., Han K-S., Choi S-H. Fabrication and microstructure of TiO₂-ZrO₂ composite membranes // J.Mat.Sci.Lett. - 1997. - V. 16, No. 8. - P. 658-660.
- [2] Wang C. L., Lee H. Y., Azough F., Freer R. The microstructure and microwave dielectric properties of zirconium titanate ceramics in the solid solution system ZrTiO₄-Zr₅Ti₇O₂₄ // J.Mat.Sci. - 1997. - V. 32, No. 7. - P. 1693-1701.
- [3] Carp O., Huisman C.L., Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide // Prog. Solid State Chem. 2004. – V. 32. – P. 33–177.
- [4] Мескин П.Е., Баранчиков А.Е. И др. Синтез высокодисперсных оксидных порошков в гидротермальных условиях при одновременном ультразвуковом воздействии // Неорган. матер. — 2004. Т. 40, № 10. — С. 1208–1215.
- [5] Yongfa Zhu, Li Zhang, Chong Gao, Lili Cao The synthesis of nanosized TiO₂ powder using a sol-gel method with TiCl₄ as a precursor // J. Mat. Sci. – 2000. – V. 35. – P. 4049–4054.
- [6] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Зародышеобразование в средах с распределенными в них наночастицами другой фазы // ДАН. 2009. Т. 424, № 5. С. 641–643.
- [7] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Образование наночастиц и аморфного оксида алюминия в системе ZrO₂— Al₂O₃—H₂O в гидротермальных условиях // Журн. неорган. химии. — 2007. — Т. 52, № 8. — С. 1194–1196.
- [8] Шариков Ф.Ю., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Термический анализ процесса образования наночастиц ZrO₂ в гидротермальных условиях // Журн. неорган. химии. — 2006. — Т. 51, № 10. — С. 1538–1543.
- [9] Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В. Влияние условий гидротермального синтеза на фазовое состояние и размер частиц ультрадисперсного диоксида циркония // Журн. общей химии. – 1999. – Т. 69, № 8. – С. 1265–1269.

- [10] Хазин Л. Г. Двуокись титана Л.: Химия, 1970. 176 с.
- [11] Coughanour, L.W., Roth, R.S., DeProsse, V.A. Phase equilibrium relations in the systems lime-titania and zirconia-titania // J. Res. Natl. Bur. Standards. – 1954. – V. 52, No. 1. – P. 37–42.
- [12] Noguchi, T., Mizuno, M. Phase changes in solids measured in a solar furnace O₂-TiO₂ system // Sol. Energy. -1967. - V. 11, No. 1. - P. 56-61.
- [13] McHale, A.E., Roth, R.S. Low-temperature phase relationships in the system ZrO₂-TiO₂ // J. Am. Ceram. Soc. - 1986. - V. 69, No. 11. - P. 827-832.
- [14] Troitzsch, U., Christy, A.G., Ellis, D.J. The crystal structure of disordered (Zr,Ti)O₂ solid solution including srilankite: evolution towards tetragonal ZrO₂ with increasing // Zr. Phys. Chem. Miner. – 2005. – V. 32, No. 7. – P. 504–514.
- [15] Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы М.: Изд. центр «Академия», 2005. 192 с.
- [16] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Влияние нанокристаллов ZrO₂ на стабилизацию аморфного состояния оксидов алюминия и кремния в системах ZrO₂—Al₂O₃, ZrO₂—SiO₂ // Физика и химия стекла. — 2006. — Т. 32, № 2. — С. 224–229.
- [17] Трисветов А.А., Ишутина Ж.Н., Гусаров В.В. Малков А.А., Малыгин А.А. Совместное влияния компонентов на твердофазные химические реакции в системе Al₂O₃—SiO₂—TiO₂ // Журн. общей химии. — 1997. — Т. 67, № 11. — С. 1795–1798.
- [18] Гусаров В.В. Быстропротекающие твердофазные химические реакции // Журн. общей химии. 1997. Т. 67, № 12. — С. 1959–1964.
- [19] Гусаров В.В., Ишутина Ж.Н., Малков А.А., Малыгин А.А. Особенности твердофазной химической реакции образования муллита в наноразмерной пленочной композиции // ДАН. — 1997. Т. 357, № 2. — С. 203–205.
- [20] Kolen'ko Yu.V., Maximov V.D. etc. Synthesis of ZrO₂ and TiO₂ nanocrystalline powders hydrothermal process // Matr. Sci. and Eng. C. – 2003. – V. 23. – P. 1033–1038.
- [21] Мескин П.Е., Гаврилов А.И. и др. Гидротермально-микроволновой и гидротермально-ультразвуковой синтез нанокристаллических диоксидов титана, циркония и гафния // Журн. неорган. химии. — 2007. — Т. 52, № 11. — С. 1755–1764.
- [22] Альмяшева О.В. Гидротермальный синтез, структура и свойства нанокристаллов и нанокомпозитов в системе ZrO₂—Al₂O₃—SiO₂ // Автореф. дис. канд. хим. наук. — СПб., 2007. — 24 с.
- [23] Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н. и др. Формирование нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных средах различного химического состава // Журн. общей химии. — 2002. — Т. 72, № 6. — С. 910–914.

FEATURES OF PHASE FORMATION IN THE ZRO₂-TIO₂ SYSTEM UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS.

A. K. Vasilevskaya, O.V. Almjasheva

Influence of chemical prehistory of the precursors on chemical reactions in the ZrO_2 -TiO₂ system under hydrothermal conditions was investigated. The possibility of formation phases with fluorite-like structure (Zr,Ti)₂O₄ at temperature 240°C is shown, it being process of nucleation on stage of coprecipitation of hydroxides is crucial.

Keywords: nanoparticles, nanocomposites, structural transformations, ZrO_2 , TiO_2 , hydrothermal synthesis.

Anastasiya Vasilevskaya – Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia, postgraduate, a.k.vasilevskaya@gmail.com

Oksana Almjasheva – Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia, Senior Researcher, Ph.D. in Chemistry, almjasheva@mail.ru

УДК 548.1

СИМВОЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ КРИСТАЛЛОВ

В. В. Иванов¹, В. М. Таланов¹, В. В. Гусаров^{2,3}

 ¹Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), Новочеркасск, Россия,
²Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
³Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

valtalanov@mail.ru, victor.v.gusarov@gmail.com

PACS 61.50.Ah

Представлен обзор работ по кристаллохимическим особенностям строения и способам описания структурных типов кристаллов. Предложена универсальная система символьного описания структурных типов кристаллов и модулярных структур с помощью структурных кодов. В основу структурного кода заложено описание геометрии и топологии базового модуля типа структуры. Структурные коды предназначены для идентификации и систематизации структурного типа веществ, в том числе, веществ в неавтономном состоянии, формализации топологических преобразований структур с использованием сетки генетических взаимосвязей, определения новых генетических взаимосвязей между структурами и определения структурных модулей, которые могут быть использованы для модулярного дизайна, а также получения и описания соответствующих им модулярных структур.

Ключевые слова: базовый структурный модуль, структурный тип кристаллов, модулярные структуры, структурные коды кристаллов, неавтономные фазы.

1. Введение

Систематизация, описание и классификация структурных типов кристаллов, а также установление генетической взаимосвязи между ними — одна из основных задач теоретической кристаллохимии. Отметим, что не все существующие подходы к описанию кристаллических структур веществ и способы их преставления (символьные описания, геометрические изображения и изоморфные им образы) полностью раскрывают генетические связи между структурными типами кристаллов. Символьное описание структур кристаллов в основном ограничивается описанием законов упаковки структурных модулей в кристаллическом пространстве, представленным, в частности, в виде упаковочного кода. Этот код достаточен для проведения сравнительного кристаллохимического анализа и классификации, однако для определения генетических связей анализируемой структуры с другими родственными ей структурами необходима дополнительная структурная информация.

В связи с этим для описания структур предлагается введение системы структурных кодов. Символика кода структуры должна отражать в латентном виде не только способ упаковки и основные геометрические и топологические характеристики модулей в структуре, но и возможные кристаллохимические соотношения и особенности формирования вероятных модулярных структур. В дополнение к описанию структурного модуля символьное

Символьное описание структурных типов кристаллов



РИС. 1. Изображения структурного типа шпинели AB_2X_4 : атомное (*a*) и полиэдрическое (*б*)

описание модульных структур позволит существенно раскрыть эвристические возможности метода комбинаторного модулярного дизайна. Данный метод является важным элементом физико-химического конструирования материалов и его развитие позволит значительно увеличить базу потенциально перспективных для создания новых функциональных материалов структур, в том числе, наноструктур, а также структур веществ, находящихся в неавтономном состоянии. Обсуждение способа символьного описания и методики комбинаторного модулярного дизайна кристаллов составляют основное содержание данной работы.

2. Описание структурного типа кристаллов

В общем случае под кодом кристаллической структуры можно понимать ее символьное описание, в котором содержится информация о геометрии и кристаллохимической топологии определенных модулей и законе их упаковки в трех кристаллографических независимых направлениях. Данная информация о структуре, представленная в символьном виде, является необходимой и достаточной для получения ее графического изображения, а, следовательно, для определения ее пространственной симметрии и последующей идентификации. Существует множество подходов к описанию и классификации структурных типов кристаллических веществ [1–38]. Приведем краткий обзор этих подходов.

Полное описание структурного типа вещества основано на приведении экспериментальных данных о его кристаллической структуре [2, 3, 7, 8, 15, 17, 19, 23–30]. Оно состоит из минералогического названия типа структуры или символьного его обозначения, общей химической формулы вещества, симметрии структуры с указанием числа формульных единиц в элементарной ячейке кристалла, характеристик занятых атомами кристаллографических позиций (тип, сайт-симметрия, координаты атомов в ячейке) или занятых решеточных комплексов (тип, симметрия).

Пример: Структурный тип шпинели MgAl₂O₄, общая формула AB₂X₄, симметрия Fd3m (z=8), занятые кристаллографические позиции, их симметрия и координаты в ячейке:

A: 8a (D) $-4\bar{3}m - (1/4, 1/4, 1/4)$, B: 16c (T) $-\bar{3}m - (5/8, 5/8, 5/8)$, X: 32e (D4xxx) -3m - (x, x, x),

где символами *D*, *T* и *D4xxx* обозначены занятые решеточные комплексы.

Этих данных достаточно для получения изображения структуры (рис.1,а).

Кристаллохимические описания и классификации структурных типов веществ основаны на учете особенностей упаковки в пространстве бесконечных структурных фрагментов (линейных, плоских) из атомов или атомных полиэдров (рис. 1,б), либо особенностей заполнения упаковок атомов, образующих трехмерный каркас [1–36]. В работе [38] было предложено в качестве бесконечных структурных фрагментов использовать пространственно-сопряженные (неавтономные) фазы, которые могут быть как одно-, и двумерными, так и трехмерными объектами, состоящими из атомов, вакансий или более сложных структурно-химических элементов, обладающих в общем случае определенной ориентацией в пространстве. В дальнейшем, такой подход использовался для описания статики и динамики веществ и материалов со сложным строением, в том числе, веществ, находящихся в неавтономном состоянии, а также наноструктурированных материалов (см., например, работы [39,40]).

Модель структуры вещества может быть задана также некоторой совокупностью атомов в виде их определенной упаковки [9–13, 26, 27], либо законом чередования двумерных сеток [12, 14, 15, 31–33]. Используют для этого заполняющие пространство полиэдры [6, 25, 26, 37], геометрические центры и вершины которых заселены по определенному закону различными сортами атомов. В качестве полиэдров удобно рассматривать соответствующие Дирихле многогранники, в центрах которых располагаются атомы, определяющие характер упаковки в целом [25, 26]. Остальные атомы распределяются по вершинам Дирихле многогранника, заполняя их полностью или частично. Варианты этого распределения обуславливает многообразие возможных структурных типов, которые в принципе могут быть получены в рамках рассматриваемой упаковки (рис.2) [9–13, 25–27].

Отметим, что в комбинациях изогонов, полностью заполняющих пространство, атомная упаковка образована атомами, заселяющими вершины изогонов. В зависимости от характера заполнения центров изогонов каждой комбинации другими атомами будут образовываться определенные идеализированные структурные типы (рис. 3 и 4). Для их описания достаточно указать комбинацию изогонов, тип заполненного (полностью или частично) изогона и его кристаллохимическую топологию в структуре кристалла (рис. 5).

Комбинаторный модульный дизайн кристаллов — одно из успешно развивающихся направлений проектирования новых материалов. Современные методы модульного дизайна используются в структурной неорганической и органической химии, супрамолекулярной химии кристаллов, структурной химии наночастиц и кластеров, квазикристаллов и апериодических кристаллов, при структурном и физико-химическом моделировании поведения и свойств веществ в неавтономном состоянии, а также в физикохимии и технологии сложно организованных материалов, в том числе, наноматериалов (см., например, [40–58]) для достижения следующих целей:

 вывод вероятных модульных структур на основе анализа модульного строения известных структурных типов кристаллов и установление генетических связей между ними,

 моделирование новых модульных структур с вероятными топологиями модулей, производными от модуля «материнской» структуры, а также идентификация генетической взаимосвязи этих модульных структур с исходной структурой,

 моделирование вероятных процессов образования различных структурных модулей и процессов формирования из них модульных структур в кристаллообразующей системе,

4) разработка общих алгоритмов и кодов формирования различных модульных структур.

Символьное описание структурных типов кристаллов



РИС. 2. Додекаэдрическая сокоординация октаэдрических (1) и тетраэдрических (2) позиций в кубической и гексагональной плотнейших упаковках атомов 3 (*a*) и некоторые варианты их заполнения (δ), приводящие к образованию различных структурных типов веществ [25,26]



Рис. 3. Варианты заполнения тетраэдров комбинации $8{333}+6{3333}$ (КПУ) катионами А в тетраэдрических структурных типах состава A_aX_d и их вершинная топология: $a - Li_2O$ (антифлюорит), 4(8); $\delta - Zn_3P_2$, 4(6); e - PtS(куперит), 4(4); e - ZnS (сфалерит), 4(4); $\partial - PbO$ (красный), 4(4); $e - HgI_2$ (красный), 4(2) [25]



РИС. 4. Варианты заполнения октаэдров комбинации 8{333}+6{3333} (КПУ) катионами В в октаэдрических структурных типах состава B_bX_d и их вершинная топология: *a* – NaCl (галит), 6(6); *б* – TiO₂ (анатаз), 6(4); *в* – CdCl₂, 6(4); *г* – CrCl₃ (в.темп.), 6(2) [25]



РИС. 5. Взаимная координация и вершинная топология заполненных атомами гексаэдров {444} в различных комбинациях заполняющих пространство изогонов: 8{444} (8(8)) (*a*), 4{444} + 6{344} (8(4)) (*b*), 4{444} + 2{344} + 2{644} (8(4)) (*b*), 2{444} + 4{844} (8(2)) (*b*), 2{444} + 2{12.44} + 2{644} (8(2)) (*b*), 2{444} + 2{3444} + {3434} (8(2)) (*b*), {444} + 2{468} + {466} (8(1)) (*b*) [41]. Обозначения: {n44} – n-гональные призмы, {3444} – ромбокубооктаэдр, {3434} – кубооктаэдр, {468} – усеченный кубооктаэдр, {466} – усеченный октаэдр [25]

Задача выбора структурного модуля для дизайна и его описание — одна из значимых комбинаторных задач. В разных методах она решается по-разному, а именно:

1) сравнительным кристаллохимическим анализом известных структурных типов и выявлением общего структурного модуля или модифицированного модуля по определенным правилам в методах комбинаторного моделирования [35–37,41,42] и модулярного дизайна [54–58],

2) симплициальным разбиением Делоне кристаллических упаковок атомов и определением кристаллического модуля в методе детерминированного модульного дизайна [50],

3) разбиением кристаллического пространства на ячейки произвольной формы (в частности, поликубы) с последующим их заполнением модулями, удовлетворяющими определенным условиям, в методе дискретного моделирования [43–46], и в соответствии с определенными правилами – при моделировании на основе методов теории клеточных автоматов [51],

 комбинаторно-топологическим анализом возможных топологий модуля из известного набора полиэдрических структурных единиц в структурно-топологическом методе моделирования [47,48].

Во всех случаях описание структурного типа кристаллических веществ является описанием особенностей упаковки определенных структурных элементов в кристаллическом пространстве.

Наряду с кристаллохимическими описаниями существуют теоретические подходы к описанию и классификации структурных типов веществ [53,59–69]. В соответствии с одним из них [53] достаточно большое многообразие структурных типов кристаллов может быть упорядочено и расклассифицировано по неприводимым представлениям групп симметрии высоко симметричных структурных типов с помощью теоретико-групповых методов теории непрерывных фазовых переходов [66–69]. Отметим, что данный подход позволяет установить естественные генетические взаимосвязи между структурными типами веществ и используется для выявления возможных структурных состояний кристаллов, которые могут быть получены из данного исходного структурного типа высоко симметричной фазы [53, 69]. Таким образом, все производные от него структурные типы расклассифицированы по неприводимым представлениям определенной пространственной группы. На основании результатов теоретического анализа [53] построены диаграммы возможных структурных состояний кристаллов, которые отражают структурно-симметрийные отношения между ними и представляют естественную классификацию структурных типов. Некоторые из таких диаграмм для структуры типа шпинели (пр. гр. Fd3m) приведены на рис. 6.

Принципиально новые возможности построения полных диаграмм структурных состояний кристаллов продемонстрированы в работах [59–61]. В частности, в [59,60] предлагается классификация структурных состояний кристалла на основе анализа фундаментальной области соответствующей точечной группы симметрии. В общем случае группой симметрии термодинамического потенциала является группа симметрии вещества G₀ [53]. Однако, если считать, что структурные превращения индуцируются одним НП группы G₀, то фактической группой симметрии термодинамического потенциала будет фактор-группа G₀/G₁ (G₁ — ядро критического *n*-мерного НП), изоморфная некоторой точечной группе. Поэтому симметрия термодинамического потенциала определяется симметрией точечной группы. Показано, что в этом случае количество типов структурных состояний существенно больше, чем число типов низко симметричных состояний, получаемых теоретикогрупповыми методами теории непрерывных фазовых переходов.

В работе [61] установлено, что метод построения графов смежности разнопараметрических структурных состояний (рис. 7) может быть наглядной иллюстрацией возможных



РИС. 6. Диаграммы возможных структурных состояний шпинели, соответствующие НП 10–3. Приведены некоторые типы сечений полной канонической диаграммы (*a–г*). Зачерненные участки диаграммы отвечают скачкообразным преобразованиям структур, простые линии — непрерывным трансформациям [53]

путей фазовых превращений и позволяет сформулировать структурные закономерности и ограничения, которым подчиняются фазовые переходы. Предлагаемая в работах [59–61] кристаллогеометрическая теория структурных состояний вещества применена, в частности, к анализу и описанию всего многообразия структурных состояний, порождаемых точечной группой симметрии 32 [62].

Результаты теоретических исследований [59–63] позволили авторам сформулировать положение о том, что все многообразие выделенных по симметрии структурных элементов фундаментальных областей точечных групп симметрии, а также многообразия простых форм кристаллов, изоэдров, изогонов, симметрийно неэквивалентных структурных состояний кристаллов, представляют собой упорядоченные множества с периодической повторяемостью аналогичных (однотипных) структурных элементов [64].

На основании изложенного можно сделать вывод о том, что подходы к кодированию структур могут быть следующими: 1) мнемонические — минералогические названия структурного типа или их условные символические обозначения с помощью букв и цифр; 2) кристаллохимические — описания формул веществ, видов координационных полиэдров и характера их упорядочения в кристаллическом пространстве; 3) топологические описания топологии структурных единиц (первичных и вторичных) и топологии решеток, которые они образуют в структурном типе, 4) генетические — символьное описание связей данного структурного типа с родственными ему структурными модификациями.



Рис. 7. Графы смежности точечных групп симметрии кубической сингонии: $m\bar{3}m$ (a), |bar43m (b), 432 (b), $m\bar{3}$ (c), 23 (d). Обозначения структурных состояний: фигуры в кругах (точка, линия, треугольник и квадрат) — соответствующие разнопараметрические состояния (0-мерные, одно-, двух- и трехпараметрические); черные и светлые фигуры — антиизоструктурные состояния, а двойной круг — отсутствие антиизоструктурного аналога; фигуры с «усами» — энантиоморфные состояния; знак «молния» — экстраординарные и исключительные состояния; И — иррациональные состояния [61]

Таким образом, описание структурного типа веществ может включать не только описание особенностей упаковки структурных элементов, но и описание генетических связей данного структурного типа с родственными ему типами структур.

3. Коды структурного типа кристаллов и модулярных структур

В соответствии с принципом модульного строения кристаллов [55, 56] в каждом структурном типе веществ может быть выбран модуль с определенной геометрией и топологией. Все производные от выбранного структурного типа простые модулярные структуры по определению сконструированы из этого модуля и отличаются только законами их упаковки в общем случае в трех кристаллографических независимых направлениях [56]. Очевидно, что структурный код исходного структурного типа должен включать символьное описание строения выбранного модуля и соответствующий закон его упаковки с аналогичными модулями в кристалле. Структурные коды модулярных структур должны описывать кроме информации о строении модуля законы их объединения в модульные блоки, укладки в блочные слои и их упаковки в определенном направлении. Законы упаковки модулей для каждой модулярной структуры определяются в процессе комбинаторного моделирования [57, 58].

Символьные описания кодов структурного типа и модулярных *m*-мерных *n*-периодических структур могут быть в общем случае представлены следующим образом:

$$\begin{split} & \mathbf{R}_{\mathbf{n}}^{\mathbf{m}} \left\{ \mathbf{B} \mathbf{M}^{(\mathbf{b})} \left(\mathbf{G}_{0}^{3} \right) \left(\| \mathbf{CP} \| \right) \right\} \left[\left(\mathbf{LC} \right) \left(\mathbf{G}_{\mathbf{n}}^{\mathbf{m}}(\mathbf{z}) \right) \right] \, \mathbf{M} \\ & \mathbf{R}_{\mathbf{n}}^{\mathbf{m}} \left\{ \mathbf{M} \mathbf{M} \mathbf{D}^{(\mathbf{K},\mathbf{b})} \left(\mathbf{G}_{0}^{3} \right) \left(\| \mathbf{CP} \| \right) \right\} \left[\sum \left(\mathbf{LC} \right)_{i} \left(\mathbf{G}_{\mathbf{n}}^{\mathbf{m}}(\mathbf{z}) \right) \right], \end{split}$$

где: $BM^{(b)}(G_0^3)$ — состав базового модуля с указанием степени неизолированности *b* нецентральных атомов и его локальной симметрии G_0^3 [8], $\|CP\|$ — матрица кодов пространственной упаковки модулей, заданная одним из возможных способов, LC — решеточный комплекс [65], в соответствии с образом которого данные модули упакованы в ячейке структурного типа с симметрией G_n^m , $MMD^{(K,b)}$ — состав не центросимметричного компактного и используемого для модулярного дизайна модуля с указанием его компактности *K*, степени неизолированности нецентральных атомов *b* и локальной симметрии [55, 56], $\sum (LC)_i$ совокупность решеточных комплексов, в соответствии с которыми комплекс из модулей MMD и модульных блоков из них упакованы в ячейке *i*-й модулярной структуры с симметрией группы G_n^m [65].

Степень неизолированности b модуля определяется как среднее значение отклонения от единицы принадлежности a_i данному модулю каждого из n атомов, или среднему значению степеней неизолированности b_i входящих в его состав атомов:

$$b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} b_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (a_i - 1)$$

Мера компактности K нульмерного модуля введена в [55, 57] по аналогии с мерой плотности расположения точек внутри множества в Евклидовом пространстве. Параметр K означает относительное среднее расстояние между атомами модуля:

$$K = (n(n-1)d_{\min})^{-1} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n} d_{ij},$$

где d_{ij} — расстояние между *i*-ым и всеми остальными *j*-ыми атомами модуля; d_{\min} — минимальное расстояние между атомами, n — общее количество атомов в модуле. Для неизолированного модуля должна учитываться степень принадлежности ему каждого атома. В этом случае параметр компактности определяется следующим образом:

$$K = (n(n-1)d_{\min})^{-1} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n} a_i a_j d_{ij},$$

где общее количество атомов в модуле $n = \sum_{i=1}^{m} a_i$, (n < m) [55, 57].

Проиллюстрируем сказанное выше на примерах возможной кодировки некоторых структур, основанных на КПУ атомов (см. табл.).

Отметим возможность альтернативных кодов для описания структур сложного состава с несколькими вариантами базовых модулей ВМ [55] (см., в частности, рис. 8). Например, для структуры шпинели альтернативными могут быть коды

$$\mathbf{R}_{3}^{3}\left\{\left(\mathrm{Mg}_{6(1/12)}\mathrm{Al}_{1(1)}\mathrm{O}_{6(1/3)}\right)(3m)\left(\|\mathrm{CP}\|\right)_{\mathrm{BM}}\right\}\left[(T)\left(Fd3m(8)\right)\right]$$

И

$$R_{3}^{3}\left\{\left(Mg_{1(1/4)}Al_{3(1/6)}O_{1(1)}\right)(3m)\left(\|CP\|\right)_{BM}\right\}\left[\left(D4xxx\right)\left(Fd3m(8)\right)\right]$$

Однако в этом случае предпочтение отдается базовому модулю $Mg_{1(1)}Al_{12(1/6)}O_{4(1)}$, который по составу соответствует одной формульной единице вещества (см. табл.).

Символьное описание структурных типов кристаллов

ТАБЛИЦА 1. Коды некоторых структурных типов и соответствующих им модулярных структур. ($\|CP\|$)_{ВМ} — матрица кода упаковки в структуре кристалла характеристического базового модуля [55–57]. ($\|CP\|$)_{ММD,j} — матрицы кодов упаковки асимметричного модуля в вероятной *j*-ой модулярной структуре [57]

Структур	Коды			
ный тип	структурного типа			
	ј-ой модулярной структуры			
Ual	Структуры состава $A_n X_m$			
ngı ₂	$\mathbf{R}_{3}^{3} \{ (\mathbf{Hg}_{1(1)}\mathbf{I}_{2(1/2)}\mathbf{I'}_{2(1/2)})(-4m2)(\ \mathbf{CP}\)_{BM} \} [(I) (P4_{2}/nmc (2))] $			
	$R_{3}^{3} \{ (Hg_{1(1)}I_{4(1/8)}I_{4(1/4)}I_{1(1/2)})(m)(CP)_{MMD,j} \} [(\Sigma(LC)_{i})_{j}(G_{n}^{m}(z))]$			
РЬО	$R_{3}^{3} \{ (Pb_{1(1)}O_{4(1/4)})(mmm)(CP)_{BM} \} [(C) (P4/mmn (2))]$			
	$(Pb_{1(1)}O_{4(1/8)}O_{2(1/4)})(m)(CP)_{MMD,j} \} [(\Sigma(LC)_i)_j (G_n^m(z))]$			
PtS	$R_{3}^{3} \{ (Pt_{1(1)}S_{4(1/4)})(mmm)(CP)_{BM} \} [(I) (P4_{2}/mmc (2))]$			
	$R_{3}^{3} \{ (Pt_{1(1)} S_{4(1/8)} S_{2(1/4)})(m)(CP)_{MMD,j} \} [(\Sigma(LC)_{i})_{j} (G_{n}^{m}(z))]$			
ZnS	$\mathbf{R}_{3}^{3} \{ (\mathbf{Zn}_{1(1)}\mathbf{S}_{4(1/4)}) (\overline{43}m) (\mathbf{CP})_{\mathrm{BM}} \} \ [(F) \ (F \ \overline{43}m \ (4))] $			
	$R_{3}^{3} \{ (Zn_{1(1)}S_{4(1/8)}S_{2(1/4)})(mm2) (CP)_{MMD,j} \} [(\Sigma(LC)_{i})_{j} (G_{n}^{m}(z))]$			
Zn ₃ P ₂	$R_{3}^{3} \{ (Zn_{1(1)}P_{4(1/6)})(\overline{42m}) (CP)_{BM} \} [(J^{*}) (Pn3m (2))] $			
	$R_{3}^{3} \{ (Zn_{3(1)}P_{4(1/8)}P_{4(1/4)}P_{1(1/2)})(m)(CP)_{MMD,j} \} [(\Sigma(LC)_{i})_{j} (G_{n}^{m}(z))]$			
Li ₂ O	$R_{3}^{3} \{ (Li_{1(1)}O_{4(1/8)})(\overline{43}m)(CP)_{BM} \} [(P_{2}) (F \ \overline{43}m \ (4))] \}$			
	$R_{3}^{3} \{ (Li_{2(1)}O_{4(1/8)}O_{2(1/4)})(mm2)(CP)_{MMD,j} \} [(\Sigma(LC)_{i})_{j}(G_{n}^{m}(z))]$			
	Структуры состава <i>В_nX_m</i>			
CrCl ₃	$R_{3}^{3} \{ (Cr_{1(1)}Cl_{6(1/2)}) \ (\overline{3}m) \ (CP)_{BM} \} \ [(F) \ (Pn3m \ (4))]$			
	$R_{3}^{3} \{ (Cr_{4(1/4)} Cl_{6(1/2)})(3m)(CP)_{MMD,j} \} [(\Sigma(LC)_{i})_{j} (G_{n}^{m}(z))]$			
TiO ₂	$R_{3}^{3} \{ (Ti_{1(1)}O_{6(1/3)}) \ (4m2) \ (CP)_{BM} \} \ [(VD) \ (I4_{1}/amd \ (4))] \}$			
	$R_{3}^{3} \{ (Ti_{4(1/4)} O_{2(1/2)} O_{4(1/4)})(m)(CP)_{MMD,j} \} [(\Sigma(LC)_{i})_{j} (G_{n}^{m}(z))]$			
CdCl ₂	$R_{3}^{3} \{ (Cd_{1(1)}Cl_{6(1/3)}) \ (\overline{3}m) \ (CP)_{BM} \} \ [(R) \ (R \ \overline{3}m \ (3))]$			
	$R_{3}^{3} \{ (Cd_{1(1)}Cl_{2(1/2)}Cl_{6(1/6)})(3m)(CP)_{MMD,j} \} [(\Sigma(LC)_{i})_{j}(G_{n}^{m}(z))]$			
NaCl	$\mathbf{R}_{3}^{3} \{ (\mathbf{Na}_{1(1)}\mathbf{Cl}_{6(1/6)})(m3m) (\mathbf{CP})_{\mathbf{BM}} \} [(F) (Fm3m (4))] $			
	$R_{3}^{3} \{ (Na_{4(1/8)}Na_{2(1/4)}Cl_{4(1/8)}Cl_{2(1/4)})(mm2)(CP)_{MMD,j} \} [(\Sigma(LC)_{i})_{j}(G_{n}^{m}(z))]$			
	Структуры состава $A_a B_b X_d$			
MgAl ₂ O ₄	$R_{3}^{3} \{ (Mg_{1(1)}Al_{12(1/6)}O_{4(1)}) \ (\overline{43m}) \ (\ CP\)_{BM} \} \ [(D) \ (Fd3m \ (8))]$			
	$R_{3}^{3} \{ (Mg_{1(1)}Al_{4(1/2)}O_{8(1/2)})(mm2)(CP)_{MMD,j} \} [(\Sigma(LC)_{i})_{j}(G_{n}^{m}(z))] \}$			
CuCuSb	$R_{3}^{3} \{ (Cu_{1(1)}Cu_{6(1/6)}^{*}Sb_{4(1/4)}) \ (\overline{4m2}) \ (CP)_{BM} \} \ [(C) \ (P4/nmm \ (2))]$			
	$R_{3}^{3} \{ (Cu_{1(1)}Cu'_{2(1/4)}Cu'_{4(1/8)}Sb_{4(1/8)}Sb_{2(1/4)})(m)(CP)_{MMD,j} \} [(\Sigma(LC)_{i})_{j}(G_{n}^{m}(z))]$			
Li ₂ LiBi	$\mathbf{R}_{3}^{3} \{ (\mathrm{Li}_{1(1)}\mathrm{Li'}_{8(1/4)}\mathrm{Bi}_{6(1/6)})(m3m) (\ \mathrm{CP}\)_{\mathrm{BM}} \} \ [(P_{2}) \ (Fm3m \ (4))]$			
	$R_{3}^{3}\{(Li_{2(1/4)}Li_{4(1/8)}Li'_{2(1)}Bi_{4(1/8)}Bi_{2(1/4)})(mm2)(CP)_{MMD,j}\}[(\Sigma(LC)_{i})_{j}(G_{n}^{m}(z))]$			



Рис. 8. Изображения фундаментального (*a*) и базовых (δ - ϵ) модулей (BM) структуры шпинели состава AB₂X₄. Для всех модулей рядом с атомом указана его доля принадлежности модулю, если она не равна 1 [55,56]

4. Описание кодов упаковки модулей

Коды упаковки модулей, в которых содержится основная структурная информация, в таблице представлены в общем виде (как матрица ||CP||). Элементы этой матрицы могут быть заданы разными способами.

Способ 1. Код упаковки как описание закона чередования в общем случае d-мерных модулей $M_{d,n}$ вдоль n = (3 - d) независимых кристаллографических направлений.

Отметим, что собственная симметрия этих модулей описывается соответствующими трехмерными п-периодическими группами $G_n^{d+n} \equiv G_n^3$. Для случая одномерного периодического разбиения пространства анализ всех вариантов слоевых упаковок вплоть до 12ти слоев проведен в работе [2]. Кодирование слоевых плотнейших упаковок по фиксированному периоду осуществляется в виде последовательности букв из двух символов: *г* – гексагональный, *к* – кубический. Например, символьные коды *гг, ккк* и *кггк* характеризуют соответственно двух- трех- и четырехслойную плотнейшую атомную упаковку в структурах возможных политипных модификаций веществ. Отметим, что есть и другие описания упаковок слоев, в частности с использованием символик Шлефли, Жданова-Бека, Ягодзинского, Рамсдела, Смирновой [3–7,9–15,17–27,29,31,32].

Для кодирования других упаковок атомов, слоистые фрагменты которых описываются плоскими сетками Кеплера—Шубникова или производными от них деформированными видами [25,29,32], используют последовательности их символьных обозначений (в частности, обозначения по Шлефли, например: $3^26^2 + 3^6$ (1:1)).

Для описания более сложно устроенных гибридных структур используют последовательности символов, обозначающих слоистые фрагменты определенных структурных типов и отражающих характер их сочленения в определенном направлении. Например, 8H–NSNS характеризуют восьмислойный политип из полисоматической серии структур, включающих слои кубической шпинели S, параллельные плоскости (111), и слои ромбоэдрической структуры ноланита N, параллельные плоскости (001).

В случаях других периодических разбиений пространства используют символику одномерных или 0-мерных структурных фрагментов, а коды их упаковки в двух или трех независимых направлениях представляют соответственно в виде двух- или трехстрочной матрицы. В частности, упаковочный код 0-мерных асимметричных модулей шпинели в вероятных структурах двумерного и трехмерного шпинелоида на языке обозначений межмодульных границ, характеризующих взаимную ориентацию соседних модулей, может быть

представлен соответственно

$$\begin{pmatrix} STS\\STS\\--- \end{pmatrix} \bowtie \begin{pmatrix} STS\\STS\\STS \end{pmatrix} [57].$$

Способ 2. Код упаковки как описание характеристик решеточного комплекса, в соответствии с которым упакованы 0-мерные центросимметричные базовые модули определенного структурного типа или асимметричные модули в модулярных структурах.

В общем случае решеточные комплексы $(LC)_{3-d}^3$ соответствующих R_{3-d}^3 -структур с характерной локальной симметрией групп класса G_{3-d}^3 описывают упаковку d-мерных модулей $M_{d,3-d}$ в трехмерном пространстве. В частности, упаковки 0-мерных неизолированного центросимметричного модуля BM состава $Mg_{1(1)}Al_{12(1/6)}O_{4(1)}$ и асимметричного модуля MMD состава $Mg_{1(1)}Al_{4(1/2)}O_{8(1/2)}$ для шпинели (рис. 9) и одной из модулярных структур могут быть представлены соответственно следующим образом:

$$\left(\left\|\operatorname{CP}\right\|\right)_{\mathrm{BM}} = (D)\left(\overline{4}3m\right) \quad \mathbf{u} \quad \left(\left\|\operatorname{CP}\right\|\right)_{\mathrm{MMD}} = \left({}^{\nu}D\right)\left(\overline{4}m2\right).$$



РИС. 9. Конфигурации двух неизолированных (асимметричного (*a*), центросимметричного (*б*)) и изолированного (*в*) модулей структуры шпинели для модулярного дизайна (MMD) и их условные обозначения [55]

Способ 3. Код упаковки как описание закона заполнения определенных ячеек пространства, предварительно подвергнутого разбиению одним из возможных способов [37, 41–51], структурно совместимыми с этими ячейками модулями.

В случае разбиения кристаллического пространства на изогоны, полностью заполняющие его, код упаковки в частности центросимметричных модулей ВМ может быть представлен следующим образом:

$$(\|CP\|)_{BM} \to [\{C\}]_{\{I\}((T)-S)},$$

где $\{C\}$ — используемая комбинация изогонов, $\{I\}$, Т и S $\equiv G_0^3$ — тип заполняемого модулем изогона, его вершинная топология и симметрия окружения в структуре кристалла, соответственно.

Например, для тетраэдрических структур типа сфалерита ZnS и куперита PtS коды упаковки ($\|CP\|$)_M соответствующих тетраэдрических модулей BM состава $Zn_{1(1)}S_{4(1/4)}$ и $Pt_{1(1)}S_{4(1/4)}$ будут выглядеть следующим образом (см. рис.4 и таблицу):

 $[8\{333\}+6\{3333\}]_{\{333\}(4(4)-\overline{4}3m)} \quad \mathbf{M} \quad [8\{333\}+6\{3333\}]_{\{333\}(4(4)-mmm)}.$

5. Обсуждение результатов анализа

В общем случае модульное строение вещества описывается структурным кодом

$R_{3}^{3}\left\{\left(M\left(G_{0}^{3}\right)\right)\left(\left\|CP\right\|\right)\right\}\left[\left(LC_{3}^{3}\right)\left(G_{3}^{3}(z)\right)\right],$

где символ M означает базовый модуль BM или модуль, предназначенный для модулярного дизайна, т.е. MMD.

Информация, указанная в фигурных скобках структурного кода, служит для идентификации модулярных структур, т.к. она основана на комбинаторном варьировании кода упаковки, а также состава и конфигурации модуля. Указанные изменения приводят к идентификации производных от «материнского» типа структур и установлению соотношений между ними (политипных, гомологических, морфотропных). Символы в квадратных скобках при вышеописанных изменениях служат дополнительной идентификационной информацией о строении конкретной модулярной структуры.

Если при неизменном коде упаковки модулей производить симметрийные изменения с модулем М с помощью самосогласованных смещений или другого позиционирования структурных элементов модуля (атомов), то реализуется модульный дизайн. В этом случае указанное в квадратных скобках является главным идентификатором новых возможных модульных структур, связанных с исходным структурным типом полиморфными или морфотропными соотношениями за счет непрерывных фазовых превращений. Учитывая, что симметрия всех возможных низкосимметричных модификаций связана с симметрией исходного структурного типа соотношениями вида «подгруппа ⊂ группа» [53,69], использование допустимых топологических преобразований занятых решеточных комплексов LC высокосимметричной фазы [65] позволяет идентифицировать вероятные низкосимметричные модульные структуры, производные от нее. В этом случае информация о симметрии модифицированных модулей в фигурных скобках является дополнительной для полного описания модульной структуры.

Символика кодирования модулярных R_n^m -структур не противоречит естественной структурной классификации кристаллов. Перечислим основные классификационные признаки, которые учитывают структурные коды.

1. *т*-Мерность R_n^m -структуры

m-Мерность \mathbb{R}_n^m -структуры (где *m* формально может быть равно 3, 2, 1 и 0; $n \leq m$) определяется числом задействованных в Е-пространстве независимых направлений упаковки 0-мерных модулей. В данном сообщении рассматриваются только \mathbb{R}_3^3 -структуры.

2. Размерность модулярной R₃³-структуры

Размерность модулярной R_3^3 -структуры может быть равна 1, 2 и 3 (т.е. соответственно одномерная, двумерная и трехмерная модулярные структуры) и определяется числом задействованных в структуре независимых направлений упаковки 0-мерных модулей.

Примеры: Коды упаковки модулей в структуре шпинели и в некоторых модулярных шпинелеподобных структурах (одномерной, двумерной и трехмерной) могут быть соответственно представлены следующим образом [41,42]:

$$\begin{pmatrix} SS\\SS\\SS \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} STS\\SS\\SS \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} STS\\STS\\SS \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} STS\\STS\\STS \end{pmatrix} \mathbf{M} \begin{pmatrix} STS\\STS\\STS \end{pmatrix}.$$

Здесь символы S и T отражают особенности строения межмодульных границ в шпинели (тип S) и возможных модулярных структурах (типы S и T) (рис. 10).



Рис. 10. Упаковки модулей в структуре шпинели (*a*) и некоторых простых модулярных структурах: одномерной (*б*) и двумерной (*в*). Приведена символика обозначений межмодульных границ, отражающая взаимную координацию неизолированных модулей в шпинели (S) и шпинелеподобных модулярных структурах (S и T) [55,57]

3. п-Периодичность модулярной структуры

n-Периодичность модулярной структуры кристалла (трижды периодические R_3^3 , дважды периодические R_2^3 , однопериодические R_1^3 и апериодические структуры R_0^3 кристаллов) определяется видом матрицы кодов упаковки нульмерных модулей (количеством ее значимых строк, т.е. строк, отражающих закономерность повторяемости в упаковке).

Примеры: Матрицы кодов упаковки

$$\begin{pmatrix} STS \\ STS \\ STS \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} STS \\ STS \\ --- \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} STS \\ --- \\ --- \end{pmatrix} \mathbf{H} \begin{pmatrix} - \\ - \\ - \\ - \end{pmatrix}$$

формально описывают R_3^3 , R_2^3 , R_1^3 и R_0^3 -модулярные шпинелеподобные структуры, соответственно, с разным характером позиционного упорядочения модулей шпинели [57, 58]. В случае полного отсутствия дальнего порядка в расположении структурных модулей (точечные группы G_0^3) имеем R_0^3 -структуру (аморфное вещество), для которого рассматриваемый в данной работе вариант идеологии модулярного дизайна формально неприменим. Однако, подход к выбору структурного элемента — модуля и кодирования особенностей строения твердых и жидких аморфных веществ (ближний порядок) также может быть реализован. Для твердых аморфных молекулярных веществ характерно наличие ближнего позиционного и ориентационного порядка, который распространяется на две и даже три координационные сферы. Во всех случаях структурным модулем является молекула вещества, геометрическая форма и симметрия которой обуславливает особенности молекулярных упаковок и ближний порядок. Это характерно для микропористых структур цеолитов и молекулярных кристаллов [70,71], апериодических кристаллов и квазикристаллов [72–76].

4. Генетическая принадлежность модульной структуры

Генетическая принадлежность модульной структуры к некоторому множеству структур, связанных определенными соотношениями (политипными, полиморфными и морфотропными, гомологическими, симметрийными) определяется составом модуля, его геометрией и топологическими характеристиками [6, 17–19, 25–31, 53, 57, 77–80].

Представление о генетической взаимосвязи структур в цепочке фазовых превращений может быть получено из вида соответствующих преобразований занятых атомами решеточных комплексов ||LC||, которые являются следствием изменения определенных модулярных характеристик.

Примеры: преобразования занятых решеточных комплексов Fd3m-фазы шпинели состава AB₂O₄ в цепочке превращений $Fd3m \to I4_1/amd \to Fddd$ вида

$$\begin{pmatrix} D \\ T \\ D4xxx \end{pmatrix} \xrightarrow{Fd3m} \rightarrow 2 \begin{pmatrix} {}^{v}D \\ {}^{v}T \\ {}^{v}D4xz \end{pmatrix} \xrightarrow{I4_{1}/amd} \rightarrow \begin{pmatrix} D \\ {}^{1/2,1/2,1/2}T \\ D2x2yz \end{pmatrix} Fddd$$

свидетельствуют о возможных полиморфных соотношениях между этими фазами [57,77], а преобразования в цепочке превращений $Fd3m \rightarrow I\bar{4}2d \rightarrow Fdd2 \rightarrow I4_1/\text{amd}$ вида

$$\begin{pmatrix} D \\ T \\ D4xxx \end{pmatrix} \xrightarrow{v} Fd3m \rightarrow 2 \begin{pmatrix} {}^{v}D \\ {}^{v}TF_{c}1x \\ {}^{v}D4xyz \end{pmatrix} \xrightarrow{I\bar{4}2d} \rightarrow \begin{pmatrix} D\{z\} \\ Dxy\{z\} \\ 2Dxy\{z\} \end{pmatrix} \xrightarrow{v} 2 \begin{pmatrix} {}^{v}D \\ {}^{v}T \\ {}^{v}D4xz \end{pmatrix} \xrightarrow{I4_{1}/amd}$$

свидетельствуют не только о возможных полиморфных, но и о морфотропных соотношениях в соответствующих системах твердых растворов [57, 78, 79].

5. Модулярная сложность структуры

Модулярная сложность структуры определяется количеством типов структур, модули которых образуют структуру [54]. Модулярная структура простая, если она образована из модулей одного структурного типа, и модулярная структура составная или гибридная, если она образована из модулей двух и более структурных типов. Типы структурных модулей и законы их чередования в структуре в независимых направлениях приведены в матрице кодов упаковки.

Пример: Вид соответствующих матриц упаковки модулей в структуре шпинели и структуре пироксена $\begin{pmatrix} SS \\ SS \\ SS \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} PP \\ PP \\ PPP \end{pmatrix}$, а также в структуре сапфирина-2М, для которой

97

она может быть представлена как гибридная слоистая структура, т.е. модулярная структура, состоящая из модульных слоев шпинели $\binom{SS}{SS}_{\infty\infty} = S$ и слоев пироксена вида $\binom{PP}{PP}_{\infty\infty} = P$, упакованных в направлении оси z: $\left(2\binom{SS}{SS} + 3\binom{PP}{PPP}\right) \rightarrow (SSPPP).$

В данном примере для гибридной структуры сапфирина-2M показан вариант преобразования трехстрочных матриц кодов упаковки нульмерных модулей в однострочную матрицу кода упаковки модульных слоев [54].

Таким образом, вышеперечисленные классификационные признаки могут быть непосредственно определены из структурного кода кристалла и использованы для его классификации и систематизации.

6. Заключение

В заключение отметим, что при кодировании кристаллических структур учитывается принципиальная возможность описания R_n^3 -структур с n < 3. Другими словами, симметрия кристаллических структур может описываться не только пространственными группами G_3^3 (R_3^3 -структуры), но и группами симметрии, которые учитывают отсутствие периодичности в расположении модулей в одном (трехмерные дважды периодические группы G_2^3 для R_2^3 -структур) или двух независимых направлениях (трехмерные однопериодические группы G_1^3 для R_1^3 -структур) [72–76].

Необходимо отметить, что факт существования апериодических (несоразмерных) кристаллов и квазикристаллов [75] требует уточнения понятия периодичности n в R_n^m структурах. Нарушение закона упаковки асимметричных модулей в модулярной структуре или их разупорядоченность могут быть связаны в общем случае с возникновением как позиционной так и ориентационной разупорядоченности. Формально позиционную упорядоченность n_S и ориентационную упорядоченность n_O можно рассматривать как две независимые компоненты периодичности n. В связи с этим вместо R_n^m -структур можно рассматривать $R_{(n_S,n_O)}^m$ -структуры. Структуры вида $R_{(3,3)}^3$ эквивалентны R_3^3 -структурам. Структуры $R_{(3,n_O)}^3$ (где $n_O = 2, 1, 0$) и $R_{(n_S,3)}^3$ (где $n_S = 2, 1, 0$) можно объединить в группу апериодических структур (одномерных, двумерных и трехмерных, соответственно). Однако $R_{(3,n_O)}^3$ -структуры, которые характеризуются позиционной упорядоченностью модулей, должны обладать кристаллографической симметрией — симметрией Федоровских групп G_3^3 , даже если локальная симметрия модуля не является кристаллографической. Структуры вида $R_{(n_S,3)}^3$ (при значениях $n_S < 3$) формально могут считаться несоразмерными. Известные 1-мерные, 2-мерные и 3-мерные квазикристаллы [70–76] могут быть отнесены к модульным структурам вида $R_{(2,1)}^3$, $R_{(1,2)}^3$ и $R_{(0,3)}^3$ соответственно.

Таким образом, в данной работе предложен способ символьного описания структурных типов веществ — система структурных кодов, основанная на описании геометрии и топологии базового модуля типа структуры. Коды кристаллических структур предназначены

1) для идентификации структурного типа веществ,

2) для формализации топологических преобразований структур с использованием сетки известных генетических взаимосвязей между ними,

3) для выявления новых генетических взаимосвязей между структурами на основе анализа топологических свойств базовых модулей,

4) для выявления структурных модулей, которые могут быть использованы для модулярного дизайна, а также для получения и описания соответствующих им модулярных структур.

Выбор нульмерных симметричных неизолированных структурных модулей является достаточным для описания только структурных типов кристаллов. Для описания соответствующих определенному структурному типу модулярных структур необходимо использовать асимметричные неизолированные модули, производные от модулей «материнского» структурного типа.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» (ГК № 16.516.11.6073)).

Литература

- [1] Гольдшмидт В.М. Кристаллохимия Л.: ОНТИ, 1937. 61 с.
- [2] Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз М.: Изд-во АН СССР, 1947. 237 с.
- [3] Ормонт Б.Ф. Структуры неорганических веществ М.;Л.: Гостехиздат, 1950. 968 с.
- [4] Бокий Г.Б. Кристаллохимия М.: Наука, 1960. 358 с.
- [5] Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии М.: Недра, 1986. 360 с.
- [6] Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х томах М.: Мир, 1987/88. Т.1, 408 с.; Т.2, 696 с.; Т.3, 564 с.
- [7] Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов М.: Мир, 1967. 391 с.
- [8] Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.М. Современная кристаллография. Т.2. Структура кристаллов М.: Наука, 1979. 360 с.
- [9] Смирнова Н.Л. О структурных типах при плотной упаковке атомов. Возможные структурные типы при составе AB3 // Кристаллография. 1956. Т. 1, № 2. С. 165–170.
- [10] Смирнова Н.Л. О структурных типах при плотной упаковке атомов. Возможные структурные типы при составе АВ4 // Кристаллография. 1956. Т. 1, № 5. С. 502–505.
- [11] Смирнова Н.Л. Возможные сверхструктуры при размещении атомов по местам плотнейшей упаковки // Кристаллография. 1959. Т. 4, Вып. 1. С. 13–19.
- [12] Крипякевич П.И. Неплотнейшие упаковки плотнейших слоев // Кристаллография. 1973. Т. 18, Вып. 4. С. 730–736.
- [13] Lima-de Faria J., Figueiredo M.O. A table relating simple inorganic close-packed structure types // Z. Kristall. 1969. – Bd. 130. – S. 41–53.
- [14] Смирнова Н.Л., Вассерман Е.И. Штрих-диаграммы кристаллических веществ. Структурные типы кубической системы из инвариантных гиттеркомплексов // Кристаллография. — 1970. — Т. 15, Вып. 5. — С. 907–912.
- [15] Крипякевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений М.: Наука, 1977. 288 с.
- [16] Музер Е., Пирсон В. Полупроводниковые вещества М.: Иностранная литература, 1960. 124 с.
- [17] Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия Будапешт: Изд-во АН Венгрии, 1969. 504 с.
- [18] Гладышевский Е.И. Кристаллохимия силицидов и германидов М.: Металлургия, 1971. 296 с.
- [19] Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. В 2-х томах М.: Мир, 1977. Т. 1. 420 с.; Т. 2. 476 с.
- [20] Горюнова Н.А. Химия алмазоподобных полупроводников Л.: ЛГУ, 1963. 221 с.
- [21] Parthe E. CityplaceCrystal Chemistry of Tetrahedral Structures New York: Acad. Press., 1964. 349 p.
- [22] Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена М.: Наука, 1974. 232 с.
- [23] Асланов Л.А. Строение атомов, молекул, кристаллов М.: МГУ, 1985. 121 с.
- [24] Зоркий П.М. Симметрия молекул и кристаллических структур М.: МГУ, 1986. 232 с.
- [25] Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия М.: МГУ, 1987. 276 с.

- [26] Урусов В.С., Дубровинская Н.А., Дубровинский Л.С. Конструирование вероятных кристаллических структур минералов М.: МГУ, 1990. 128 с.
- [27] Corter E.W. Classification, representation and prediction of crystal structures of ionic compounds // J. Solid State Chem. - 1970. - No.1. - P. 279-305.
- [28] Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия М.: Наука, 1975. 336 с.
- [29] Урусов В.С. Структурный тип и родственные ему понятия кристаллохимии // Кристаллография. 2009. Т. 54, № 5. С. 795–804.
- [30] Таланов В.М. Энергетическая кристаллохимия многоподрешеточных кристаллов Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1986. 160 с.
- [31] Смирнова Н.Л. Катионные мотивы гомологических структурных классов корунда, шпинели, амезита // Кристаллография. 2003. Т. 48, № 2. С. 203–211.
- [32] Смирнова Н.Л. О сетках Кеплера-Шубникова // Кристаллография. 2009. Т. 54, № 5. С. 789–794.
- [33] Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н. Германаты четырехвалентных металлов. Итоги науки и техники. Кристаллохимия – М.: ВИНИТИ, 1989. – 176 с.
- [34] O'Keeffe M., Eddaoudi M., Li H., Reineke T.M., Yaghi O.M. Frameworks for Extended Solids: Geometrical Design Principles // J. Solid State Chem. – 2000. – V. 152. – P. 3–20.
- [35] Ferey G. Building Units Design and Scale Chemistry // J. Solid State Chem. 2000. V. 152. P. 37-48.
- [36] Смирнова Н.Л. Комбинаторный анализ кристаллов // Кристаллография. 2004. Т. 49, № 4. С. 628– 633.
- [37] Галиулин Р.В. Геометрическая кристаллография М.: Наука, 1984. 136 с.
- [38] Гусаров В.В. Термодинамика систем сопряженных и пространственно разделенных регулярных фаз переменного состава // Сборник тезисов докладов VI Всесоюзного совещания по изоморфизму. Звенигород. АН СССР. – 1988. – С. 64.
- [39] Gusarov V.V., Popov I.Yu. Flows in two-dimensional nonautonomous phases in polycrystalline systems // Nuovo Cim. D. – 1996. – V. 18D, № 7. – P. 1834–1840.
- [40] Гусаров В.В. Статика и динамика поликристаллических систем на основе тугоплавких оксидов // Автореф. дисс. д.х.н. – СПб, 1996. – 44 с.
- [41] Смирнова Н.Л. О моделировании кристаллических структур и росте кристаллов // Кристаллография. 2005. — Т. 50, № 1. — С. 16–18.
- [42] Борисов С.В. Геометрический дизайн в неорганической кристаллохимии // Кристаллография. 2000. Т. 45, № 5. — С. 779–783.
- [43] Малеев А.В. Генерация молекулярных структур Браве методами дискретного моделирования упаковок // Кристаллография. – 2001. – Т. 46, № 1. – С. 19–24.
- [44] Малеев А.В. Генерация структур молекулярных кристаллов с двумя молекулами, связанными центром инверсии, в примитивной элементарной ячейке // Кристаллография. 2002. Т. 47, № 5. С. 797–801.
- [45] Рау В.Г., Журавлев В.Г., Рау Т.Ф., Малеев А.В. Морфогенез кристаллических структур в методе дискретного моделирования упаковок // Кристаллография. – 2002. – Т. 47, № 5. – С. 793–796.
- [46] Малеев А.В., Житков И.К., Рау В.Г. Генерация кристаллических структур гетеромолекулярных соединений методом дискретного моделирования упаковок // Кристаллография. — 2005. — Т. 50, № 5. — С. 788–796.
- [47] Илюшин Г.Д. Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах М.: УРСС, 2003. — 376 с.
- [48] Ilyshin G.D., Blatov V.A., Zakutkin Yu.A. Crystal chemistry of orthosilicates and their analogs: the classification by topological types of suprapolyhedral structural units // Acta Cryst. B. - 2002. - V. 58. -P. 948-964.
- [49] Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: концепции и перспективы Новосибирск: Наука, 1998. 334 с.
- [50] Бульенков Н.А., Тытик Д.Л. Модульный дизайн икосаэдрических металлических кластеров // Известия Академии наук. Серия хим. – 2001. – № 1. – С. 1–19.
- [51] Krivovichev S.V. Crystal structures and cellular automata // Acta Cryst. A. 2004. V. 60. P. 257-262.
- [52] Ferey G. Building Units Design and Scale Chemistry // J. Solid State Chem. 2000. V. 152. P. 37-48.
- [53] Таланов В.М. Теоретические основы естественной классификации структурных типов // Кристаллография. – 1996. – Т. 44, № 6. – С. 979–997.
- [54] Ferraris G., Makovicky E., Merlino S. Crystallography of Modular Structure IUC Oxford Science Publications, 2008. 370 p.
- [55] Иванов В.В., Таланов В.М. Принцип модулярного строения кристаллов // Кристаллография. 2010. Т. 55, № 3. — С. 385–398.

- [56] Иванов В.В., Таланов В.М. Алгоритм выбора структурного модуля и модулярный дизайн кристаллов // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55, № 6. – С. 980–990.
- [57] Иванов В.В. Комбинаторное моделирование вероятных структур неорганических веществ Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ, 2003. — 204 с.
- [58] Иванов В.В., Таланов В.М. Модулярное строение наноструктур: Информационные коды и комбинаторный дизайн // Наносистемы: физика, химия, математика. — 2010. — Т. 1, № 1. — С. 72–107.
- [59] Пащенко Н.В., Таланов В.М. Классификация и свойства структурных состояний кристаллов. 1. Кристаллографические условия возникновения экстраординарных и иррациональных структурных состояний // Кристаллография. — 1995. — Т. 40, № 6. — С. 973–981.
- [60] Пащенко Н.В., Таланов В.М. Классификация и свойства структурных состояний кристаллов. 2. Кристаллографические условия возникновения изосимметрийных, энантиоморфных и антиизоструктурных состояний // Кристаллография. — 1995. — Т. 40, № 6. — С. 982–988.
- [61] Таланов В.М., Федорова Н.В. Классификация и свойства структурных состояний кристаллов. 3. Графы смежности // Кристаллография. 1997. Т. 42, № 3. С. 389–393.
- [62] Таланов В.М., Федорова Н.В. Применение кристаллогеометрической теории структурных состояний вещества к описанию структурных превращений в группе 32 // Кристаллография. – 1997. – Т. 42, № 3. – С. 394–398.
- [63] Таланов В.М., Федорова Н.В. Тонкая структура фундаментальных областей точечных групп симметрии // Известия вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. — 1999. — № 3. — С. 70–76.
- [64] Таланов В.М., Федорова Н.В. Периодическая система структурных элементов фундаментальных областей точечных групп симметрии // ЦИКЛЫ: Материалы 1-ой Междунар. конф. Сев.-Кавк. гос. техн. ун-т. – 1999. – Ч. 1. – С. 61–71.
- [65] Fisher W., Burzlaff H., Hellner E., Donney J. U.S. Space groups and lattice complexes Dep. Commer., Nat. Bur. Stand. – Washington, 1973. – 178 p.
- [66] Лифшиц Е.М. К теории фазовых переходов второго рода // Журнал теоретической и экспериментальной физики. — 1991. — Т. 11. — С. 255–268.
- [67] Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов М.: Наука, 1984. 248 с.
- [68] Гуфан Ю.М. К теории фазовых переходов, характеризуемых многокомпонентным параметром порядка // Физика твердого тела. – 1971. – Т. 13, № 1. – С. 225–230.
- [69] Сахненко В.П., Таланов В.М., Чечин Г.М. Теоретико-групповой анализ полного конденсата, возникающего при структурных фазовых переходах // Физика металлов и металловедение. — 1986. — Т. 62, № 5. — С. 847–856.
- [70] Baerlocher C., Meier W.M., Olson D.H. Atlas of zeolite framework types Elsevier, Amsterdam, 2001. 302 p.
- [71] Ohrstrom L., Larsson K. Molecule-based materials. The structural Network Approach Elseiver, 2005.
- [72] Levine D., Steinhardt P.J. Quasicrystals. I. Definition and structure // Phys. Rev. B. 1986. V. 34, No. 2. -P. 596-616.
- [73] Socolar J.E.S., Steinhardt P.J. Quasicrystals. II. Unit-cell configuration // Phys. Rev. B. 1986. V. 34, No. 2. – P.617–647.
- [74] Janot Ch., Dubois J.-M., De Boissien M. Quasiperiodic structures: Another type of long-rang order for condensed matter // Am. J. Phys. – 1989. – V. 57, No. 11. – P. 972–987.
- [75] Steurer W. The structure of Quasicrystals // Z. Krist. 1990. V. 190. S. 179-234.
- [76] Mackay A.L. Quasi-crystals and amorphous materials // J. Non-Crystalline Solids. 1987. V. 97/98. -P. 55-62.
- [77] Иванов В.В., Таланов В.М. Механизм превращения фазы со структурой типа шпинели в ромбическую Fddd-фазу // Неорганические материалы. 1995. Т. 31, № 2. С. 258–261.
- [78] Иванов В.В., Таланов В.М. Структурное моделирование ромбически искаженной фазы для твердых растворов Cu_{2-x}Ni_xCr₂O₄ // Неорганические материалы. 1995. Т. 31, № 1. С. 107–110.
- [79] Иванов В.В., Таланов В.М., Шабельская Н.П. Фазообразование в системе NiFe₂O₄—NiCr₂O₄—CuCr₂O₄ // Неорганические материалы. – 2001. – Т. 37, № 8. – С. 990–996.
- [80] Иванов В.В., Таланов В.М., Гусаров В.В. Информация и структура: Модульный дизайн двумерных наноструктур и фрактальных решеток // Наносистемы: физика, химия, математика. — 2011. — Т. 2, № 3. — С. 121–134.

SYMBOLICAL DESCRIPTION OF STRUCTURAL TYPES OF CRYSTALS

V.V. Ivanov, V.M. Talanov, V.V. Gusarov

The brief review of research papers about crystal chemical peculiarities of the substances building and describing methods of the structural crystal types has been presented. The universal system of the symbol description of the crystal structural types and modular structures by structural codes has been moved. The descriptions of geometry and topology of the base module of the structural type are the main part of the structural code. Structural codes are intended for identification of the structures by using of relevant net of the genetic correlations between its, clarification the new correlations and novel module for modular design, for receiving and description of the corresponding modular structures.

Keywords: the base structural module, the crystal structural type, modular structures, the crystal structural codes, non-autonomous phases.

V.V. Ivanov – South Russian State Technical University (Novocherkassk Polytechnic Institute), Novocherkassk, Russia, PhD, Docent.

V.M. Talanov – South Russian State Technical University (Novocherkassk Polytechnic Institute), Novocherkassk, Russia, Head of the Department of All and Inorganic Chemistry, Doctor of Sciences, Professor, valtalanov@mail.ru

V.V. Gusarov – Ioffe Physical Technical Institute, Saint Petersburg, Russia and Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, Russia, Head of the Department of Physical Chemistry, Doctor of Sciences, Professor, victor.v.gusarov@gmail.com
МОРФОЛОГИЯ И РАЗМЕРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ НАНОКРИСТАЛЛОВ БЕМИТА, ПОЛУЧЕННЫХ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

С. А. Кириллова¹, А. В. Смирнов², Б. А. Федоров², А. А. Красилин^{3,4}, А. Н. Бугров⁵, К. Г. Гареев¹, И. Е. Грачева¹, В. И. Альмяшев¹

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия, ²Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия, ³Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия, ⁴Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия, ⁵Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия refractory-sveta@mail.ru, smirnav@phd.ifmo.ru, borfedorov@rambler.ru, ikrasilin@gmail.com, bugrov.an@mail.ru, kggareev@rambler.ru, iegrachova@mail.ru, vac@mail.ru

PACS 81.07.-b, 06.30.Bp

Проведено комплексное физико-химическое исследование морфологических параметров наночастиц бемита и их агломератов. Показано, что комплексный подход к анализу наночастиц позволяет разрешить возникающие противоречия и повысить достоверность результатов измерения. Продемонстрированы возможности метода малоуглового рентгеновского рассеяния для характеризации наночастиц неизометрической формы. Рассмотрены особенности метода динамического светорассеяния при анализе агломератов пластинчатых наночастиц.

Ключевые слова: бемит, наночастицы, гидротермальный синтез, морфология частиц, размер частиц, распределение по размерам, агломераты, сканирующая электронная и зондовая микроскопия, динамическое рассеяние света, рентгеновская дифрактометрия, малоугловое рассеяние рентгеновского излучения, адсорбционноструктурный анализ.

1. Введение

Форма, размерные параметры наночастиц и их агломератов, распределение частиц нанопорошков по размерам определяют конструкционные и функциональные свойства наноматериалов [1–3]. В большой степени это относится к нанокомпозиционным материалам [4–9], дисперсиям наночастиц в жидких средах (наножидкостям) [10–15], формированию пленок и покрытий из наночастиц [16, 17]. Важную роль геометрические характеристики наноструктур играют в процессах химического взаимодействия твердых веществ и спекания порошков [18–20]. Высокая поверхностная энергия и повышенная реакционная способность наночастиц, приводящие к их агломерации, определяют как специфику формирования материалов на их основе, так и особенности методов их исследования. Для предотвращения агломерации наночастиц используют различные методики обработки поверхности с помощью стабилизирующих поверхностно-активных веществ, хелатообразующих агентов, кремнийорганических соединений и полимеров [21–23]. Оптимальными как с точки зрения использования, так и с точки зрения проведения физико-химического исследования представляются материалы, в которых индивидуальные наночастицы равномерно распределены в инертной матрице. Создание таких материалов позволяет кардинально решить проблему агрегативной устойчивости наночастиц, а, следовательно, повысить эффективность и адекватность оценки их физико-химических характеристик, в частности, морфологических особенностей.

В настоящее время создана большая группа методов, позволяющая определять геометрические характеристики наночастиц. Краткий обзор таких методов можно найти, например, в работах [24–26]. Вместе с тем, как было показано в работе [27], только комплексное использование ряда методов позволяет получить надежную информацию о форме, размерных параметрах наночастиц и их агломератов, распределение частиц нанопорошков по размерам. В указанной работе рассматривался случай анализа наночастиц, имеющих изометрическую форму и относительно узкое распределение частиц по размерам. Задача существенно осложняется при анализе геометрических характеристик нанопорошков, состоящих из частиц пластинчатой или стержнеобразной формы.

Данная работа посвящена анализу возможности использования как отдельных методов, так и комплекса методов для получения надежной информации о геометрических характеристиках нанопорошков, состоящих из пластинчатых наночастиц, на примере нанокристаллических порошков бемита, полученных в гидротермальных условиях.

2. Экспериментальная часть

Нанокристаллы бемита получали методом гидротермального синтеза. В качестве исходных веществ для гидротермальной обработки был использован гидроксид алюминия, полученный методом осаждения из 1М раствора хлорида алюминия раствором гидроксида аммония. Параметры гидротермальной обработки: температура 335 °C, давление 12,5 МПа, продолжительность процесса при указанных параметрах 3 ч.

Фазовый состав образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-7000 Shimadzu (Япония) на CuK_{α} излучении. Идентификация пиков на дифрактограмме проводилась с помощью программного комплекса PDWin 4.0 и пакета Crystallographica Search-Match. На основании полученных рентгеновских дифрактограмм порошков были рассчитаны средние размеры кристаллитов (областей когерентного рассеяния — ОКР). Расчет производился по формуле Шеррера [28]:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\frac{(2\theta)}{2}},\tag{1}$$

где D — размер частиц, нм; λ — длина волны рентгеновского излучения, нм; K — константа (величина K зависит от способа, которым определены уширения линии и формы кристаллов, в данном случае $K \approx 1$); β — ширина кривой распределения интенсивности на половине высоты максимума рефлекса; θ — угол Брэгга. Также для расчета ОКР был применен метод гармонического анализа профиля дифракционного пика (метод Уоррена—Авербаха), реализованный в программе Winfit (http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/krumm/html/software/winfit/winfitnews.html).

Оценку морфологии и размера полученных наночастиц и агломератов, образующихся при диспергировании нанопорошка в дистиллированной воде, проводили методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе FEI Quanta 200 (США) с последующим статистическим анализом изображений с помощью системы обработки и анализа изображений ImageJ (http://rsb.info.nih.gov/ij/index.html). Также для оценки морфологических параметров наночастиц бемита был использован метод атомно-силовой микроскопии с применением «полуконтактной» колебательной методики на микроскопе Ntegra Terma (NT-MDT, Россия, Зеленоград).

Площадь поверхности дисперсных материалов анализировалась на приборе серии СОРБИ (модификация СОРБИ N.4.1, ЗАО «МЕТА», Россия, Новосибирск), путем сравнения объемов газа-адсорбата, сорбируемого исследуемым образцом и стандартным образцом материала с известной удельной площадью поверхностью (методом тепловой десорбции). В качестве газа-адсорбата использовался азот. Определение удельной площади поверхности проводится по 4-точечному методу БЭТ [29].

Анализ распределения по размерам наночастиц, диспергированных в дистиллированной воде, проводили методом динамического светового рассеяния (лазерный анализатор размеров частиц Horiba LB-550, Япония).

Для определения средних размеров и формы наночастиц был использован также метод малоуглового рентгеновского рассеяния [30, 31]. Малоугловые измерения проводились с помощью блочной камеры «Kratky». Использовалось CuK_{α} -излучение. Коэффициент поглощения образца определяли с помощью приставки с движущейся щелью [32].

2.1. Рентгенофазовый анализ

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1) исследуемый образец представляет собой нанопорошок оксигидроксида алюминия со структурой бемита (γ-AlO(OH)). Характерный размер ОКР для некоторых дифракционных пиков представлен в таблице 1.

2 <i>θ</i> , град.	h k l	<i>d</i> , нм			
		формула Шеррера	метод Уоррена-Авербаха		
14,45	020	39	28		
28,16	120	41	31		
38,31	031	35	21		
45,75	131	41	32		
51,62	220	49	38		
55,21	151	37	23		
60,55	080	43	35		

ТАБЛИЦА 1. Характерный размер ОКР бемита

Среднее значение ОКР, определенное по формуле Шеррера, составило 41 ± 5 нм, в то время как оценка среднего значения ОКР, исходя из обработки профиля дифракционных линий по методу Уоррена—Авербаха, составляет 30 ± 6 нм.

2.2. Сканирующая электронная микроскопия

Перед проведением исследования подготавливалась водная дисперсия наночастиц бемита, которая подвергалась обработке в ультразвуковой ванне в течение 30 мин и распылению с помощью аэрографа на углеродную подложку. Затем препарат подвергался сушке, и на его поверхность методом магнетронного распыления наносилось проводящее покрытие. После чего проводилась съемка на сканирующем электронном микроскопе. На рис. 2 представлены микрофотографии анализируемой поверхности с высушенной дисперсией



Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма исследуемого нанопорошка бемита (излучение CuK_{α})

наночастиц бемита. На врезке каждой микрофотографии показан обработанный с помощью системы анализа изображений фрагмент.

На рис. 3 представлено распределение частиц (агломератов частиц) по размеру ребра, полученное в результате обработки микрофотографий, приведенных на рис. 2 в программе ImageJ.

Таким образом, на основании данных сканирующей электронной микроскопии можно утверждать, что частицы бемита представляют собой пластинки с морфологией широкой грани близкой к квадрату со стороной 166 ± 63 нм. Следует обратить внимание, что более 40% частиц имеет размер ребра от 100 до 150 нм, 40% частиц имеют размер ребра от 150 до 250 нм, а остальные 20% находятся в агрегированном состоянии, причем, несмотря на то, что размер агломератов меняется, относительное количество агломератов данного размера остается близким.

2.3. Атомно-силовая микроскопия

Перед проведением исследования подготавливалась водная дисперсия наночастиц бемита, которая подвергалась обработке в ультразвуковой ванне в течение 30 мин и распылению с помощью аэрографа на полированную подложку из монокристаллического кремния. Затем препарат подвергался сушке. После чего проводилась съемка на атомно-силовом микроскопе. На рис. 4 представлены микрофотографии наночастицы бемита и агломерата



РИС. 2. Микрофотографии анализируемой поверхности, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (на врезках — результат обработки микрофотографий)



РИС. 3. Распределение количества частиц (агломератов частиц) от длины ребра квадратной грани

из наночастиц, образовавшегося на поверхности, а также их высотные профили. Статистическая обработка данных атомно-силовой микроскопии позволяет заключить, что толщина наночастиц бемита составляет 24 ± 7 нм, а средний размер ребра — 100 ± 20 нм. Размер ребра в хорошо согласуется с данными сканирующей электронной микроскопии (для наиболее распространенной фракции), в то время как толщина наночастиц оказывается более близкой к оценке, полученной при анализе профиля пиков рентгеновской дифрактометрии.



Рис. 4. Результаты атомно-силовой микроскопии наночастиц бемита: a — изображение наночастицы бемита в полуконтактном режиме съемки; δ — изображение наночастицы бемита в режиме фазового контраста; e — изображение агломерата наночастиц бемита в полуконтактном режиме; c и d — профили высоты, отмеченные на изображениях a-e

2.4. Анализ удельной поверхности порошковых материалов адсорбционным методом БЭТ

Перед проведением измерений образец термостатировался при 100 °C в течение 45 мин. Значение удельной площади поверхности рассчитанное из наклона прямой графика БЭТ и отсекаемого отрезка на оси ординат для нанопорошка бемита составило 21,9±0,2 м²/г.

2.5. Динамическое рассеяние света

Перед проведением исследования подготавливалась водная дисперсия наночастиц бемита, которая подвергалась обработке в ультразвуковой ванне в течение 30 мин и разбавлению дистиллированной водой непосредственно перед проведением измерений.

В качестве исходных данных для проведения анализа служила информация о показателе преломления воды (1,333), температурной зависимости вязкости воды (2,6325758 $\cdot 10^{-8}$ T⁴-3,6103169 $\cdot 10^{-5}$ T³+0,018631T²-4,2933532T+373,62098 мПа·с) и показателе преломления бемита (1,645). Результаты трех последовательных измерений приведены на рис. 5.

На основании полученных данных можно заключить, что коэффициент диффузии для наночастиц бемита в водной дисперсии равен $0,574\pm0,001$ мкм²/с, а эквивалентный диаметр частиц (агломератов частиц) бемита составляет 259 ± 73 нм (или радиус эквивалентной сферы — 130 ± 36 нм).

Радиус эквивалентной сферы для единичной пластинки бемита исходя из длины ребер, определенных методом сканирующей электронной микроскопии и толщины, определенной методом рентгеновской дифрактометрии, который можно вычислить по формуле

$$R_{eq} = 0,61 \cdot \sqrt[3]{V_{particle}},\tag{2}$$

равен 50±12 нм, что в несколько раз меньше измеренного радиуса.

Таким образом, можно предположить, что определенный в эксперименте радиус эквивалентной сферы отвечает радиусу устойчивых агломератов наночастиц бемита в водной



РИС. 5. Результаты измерения эквивалентного диаметра частиц (агломератов частиц) бемита методом динамического светорассеяния

дисперсии. Возможна оценка количества наночастиц в устойчивом агломерате (в допущении корректности всех проведенных измерений и корректности приближения модели эквивалентной сферы). В случае, если устойчивый агломерат состоит из 16 наночастиц бемита, радиус его эквивалентной сферы был бы равен 127±30 нм, что ближе всего к измеренному методом динамического светорассеяния значению радиуса эквивалентной сферы. Но эта оценка работает только в случае наиболее плотной упаковки наночастиц.

2.6. Рентгеновское малоугловое рассеяние

В настоящем исследовании проведены предварительные оценки толщины ламелл бемита и рассмотрены свойства их поверхностей.

Определение средней толщины ламелл бемита. В качестве исходной модели были выбраны хаотически ориентированные параллелепипеды, у которых две стороны $(A \ u \ B)$ существенно больше третьей стороны (C).

Теоретический анализ. Для однородного параллелепипеда, стороны которого ориентированы вдоль координатных осей реального пространства (сторона A = 2a ориентирована вдоль оси x, сторона B = 2b — вдоль оси y, сторона C = 2c — вдоль оси z), интенсивность рентгеновского рассеяния, как известно, определяется формулой

$$I(X, Y, Z) = (8abc)^2 \left[\frac{\sin aX}{aX} \times \frac{\sin bY}{bY} \times \frac{\sin cZ}{cZ} \right]^2,$$
(3)

где X, Y, Z — координатные оси обратного пространства, причем модуль его радиусвектора $q = \sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2} = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ (θ — угол рассеяния, λ — длина волны рентгеновских лучей).

Будем считать, что экспериментальная область углов рассеяния выбрана таким образом, что рентген не чувствителен к большим размерам параллелепипеда, то есть aX, $bY \gg 1$. В этом случае, как видно из формулы (3), во всей области обратного пространства, за исключением оси Z, интенсивность рассеяния практически равна нулю. Очевидно, что вдоль оси Z она определяется формулой

$$I(Z) = (8abc)^2 \left[\frac{\sin cZ}{cZ}\right]^2,\tag{4}$$

или

$$I(q) = (8abc)^2 \left[\frac{\sin cq}{cq}\right]^2,\tag{5}$$

так как Z = q.

Для получения интенсивности рассеяния от параллелепипеда $\tilde{I}(q)$ при его произвольной (хаотической) ориентации относительно первичного рентгеновского пучка необходимо интенсивность, заключенную в интервале dq, то есть $dI(q) = (8abc)^2 \left[\frac{\sin cq}{cq}\right]^2 dq$, распределить по шаровому слою $dV = 4\pi q^2 dq$ радиуса q и толщины dq. Тогда

$$\tilde{I}(q) = \frac{dI(q)}{dV} = \frac{(8abc)^2}{4\pi q^2} \times \left(\frac{\sin cq}{cq}\right)^2.$$
(6)

Если в экспериментальной области углов рассеяния существует участок, для которого величина *cq* мала, можно воспользоваться разложением sin *cq* в ряд, и тогда

$$\tilde{I}(q) \times q^2 = \frac{dI(q)}{dV} = \frac{(8abc)^2}{4\pi q^2} \times \left(1 - \frac{c^2 q^2}{3} + \dots\right)$$
(7)

или

$$\ln\left[\tilde{I}(q) \times q^{2}\right] = \ln\frac{(8abc)^{2}}{4\pi} + \ln\left(1 - \frac{c^{2}q^{2}}{3} + \dots\right),$$
(8)

или, с учетом разложения логарифма в ряд при малых cq,

$$\ln\left[\tilde{I}(q) \times q^{2}\right] = \ln\frac{(8abc)^{2}}{4\pi} - \frac{c^{2}q^{2}}{3} + \dots$$
(9)

Как следует из формулы (9), построение зависимости $\ln \left[\tilde{I}(q) \times q^2 \right]$ от q^2 дает для указанного участка углов рассеяния прямую линию, наклон которой

$$\frac{\Delta\left(\ln\left[\tilde{I}(q) \times q^2\right]\right)}{\Delta\left(q^2\right)} = \frac{c^2}{3} = \frac{C^2}{12},\tag{10}$$

что позволяет рассчитать толщину С ламелл.

Экспериментальная оценка толщины ламелл бемита. Были получены экспериментальные кривые рассеяния от порошка бемита (рис. 6, кривая *a*) в интервале углов рассеяния, отвечающих $0,2 \text{ нм}^{-1} < q < 3 \text{ нм}^{-1}$ с использованием щелевой коллимации. В экспериментальные индикатрисы рассеяния были внесены коллимационные поправки на длину первичной щели и щели детектора. При этом была использована программа, основанная на применении сплайн-интерполяции при решении обратной коллимационной задачи (рис. 6, кривая *b*) [33–35]. Обе кривые приведены в двойном логарифмическом масштабе.

Исходя из изложенной выше теории, кривая b была перестроена в зависимость $\ln \left[\tilde{I}(q) \times q^2\right]$ от q^2 (рис. 7). Как видно, на кривой наблюдается четко выраженный прямолинейный участок, наклон которого равен 51,1 нм². Расчет по формуле (10) приводит к величине C = 24, 8 нм.

Разумеется, полученная величина C является лишь средней оценкой толщины ламелл, и последующая задача состоит в расчете функции распределения этой толщины по всему ансамблю ламелл. Следует отметить, что данные малоуглового рентгеновского рассеяния хорошо коррелируют с оценками, полученными методом атомно-силовой микроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

Оценка степени гладкости поверхности ламелл бемита. Метод рентгеновского малоуглового рассеяния позволяет оценить степень гладкости поверхности рассеивающих объектов. Если поверхность фрактальна, то зависимость $\ln \tilde{I}(q)$ от $\ln q$ оказывается прямолинейной, причем наклон $\frac{\Delta \ln \tilde{I}(q)}{\Delta q}$ прямой непосредственно определяет фрактальную размерность D поверхности по формуле

$$D = 5 - \left| \frac{\Delta \ln \tilde{I}(q)}{\Delta q} \right| \tag{11}$$

для случая щелевой коллимации и по формуле

$$D = 6 - \left| \frac{\Delta \ln I(q)}{\Delta q} \right| \tag{12}$$

для случая кривой с внесенными коллимационными поправками.

109



Рис. 6. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния от нанопорошка бемита: *a* — без коллимационных поправок; *b* — с коллимационными поправками на длину первичной щели и щели детектора



РИС. 7. Зависимость $\ln [I(q) \times q^2]$ от q^2 , где I(q) — кривая малоуглового рентгеновского рассеяния от нанопорошка бемита с внесенными коллимационными поправками. Наклон прямолинейного участка в области малых q связан с толщиной ламелл

Как видно, обе кривые на рис. 6 имеют прямолинейные участки, на которых интенсивность спадает более чем на три порядка. Расчеты фрактальной размерности как по формуле (11) для кривой a, так и по формуле (12) для кривой b приводят к одному и тому же значению величины D = 2. Это значение, согласно теории, отвечает абсолютно гладкой (геометрической) поверхности. Можно сделать вывод, что поверхности ламелл бемита гладкие.

2.7. Сравнение результатов оценки размерных параметров наночастиц бемита

Исходя из величины удельной поверхности порошка (S_{yg}) и данных, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии, в предположении, что частицы представляют собой пластинки, где размер ребра (a) много больше толщины пластинки (d),

$$S_{\text{yg.}} = \frac{2a^2 + 4ad}{a^2 d\rho},\tag{13}$$

откуда

$$d = -\frac{2}{\rho \left(\frac{4}{a\rho} - S_{\text{yg.}}\right)},\tag{14}$$

где ρ — рентгеновская плотность бемита (3,071 кг/м³), $d = 46 \pm 7$ нм. Полученное значение толщины пластинки коррелирует с размером ОКР рассчитанным по ширине дифракционных максимумов.

Значение размеров нанокристаллов, полученное по данным анализа уширения рентгеновских линий по сравнению с другими методами, как правило, завышено, что связано с особенностью методики определения уширения линий, по которой в большей степени учитываются более узкие линии, соответствующие кристаллам больших размеров [27]. Однако в случае анизотропных частиц следует учитывать, что вклад в уширение рентгенографических максимумов отражений от плоскости соответствующей толщине пластинки больше, чем от плоскостей соответствующих большей площади.

Толщина ламелл бемита, полученная с помощью рентгеновского малоуглового рассеяния, а также рассчитанная исходя из анализа профиля рентгенографического максимума и полученная методом атомно-силовой микроскопии в два раза меньше (24 нм), чем значение толщины пластинки, полученной исходя из удельной площади поверхности нанопорошка и данных, полученных сопоставлением результатов сканирующей электронной микроскопии и измерения удельной поверхности (d = 46 нм). Тем не менее, полученные различными методами значения имеют один и тот же порядок, что уже может быть достаточным для оценки качества полученного продукта.

При рассмотрении свойств поверхностей ламелл бемита сделан вывод о том, что поверхности гладкие, что хорошо коррелирует со значением величины удельной площади поверхности $S_{yg.} = 21,9 \text{ м}^2/\text{г}$. Оценка длины ребра ламелл бемита исходя из толщины 24 нм и удельной площади поверхности $21,9 \text{ м}^2/\text{г}$ не имеет корректного решения. Если варьировать значение удельной площади поверхности, то для средней длины ребра 150 нм и толщины 25 нм удельная площадь поверхности должна быть равна 34,7 м²/г. Таким образом, возможно что метод сорбции-десорбции азота дает заниженную оценку (например из-за того, что пластинки плотно прилегают друг к другу плоскими гранями и на площади соприкосновения сорбции-десорбции азота не происходит).

Сравнение значений средних размеров наночастиц, рассчитанных из данных об удельной площади поверхности нанопорошка и полученных другими методами показывает, что с учетом данных о форме наночастиц и о распределении частиц по размерам, определенных на основании результатов сканирующей электронной микроскопии, сведения об удельной площади поверхности для частиц неизометрической формы и узкого распределения их по размерам могут быть дополнительной информацией для оценки среднего размера частиц. Метод динамического светорассеяния, несмотря на свои ограничения, является весьма ценным количественным способом оценки степени агломерированности наночастиц в различных дисперсионных средах *in situ*, но только в случае достаточной полноты данных о морфологии и размерных параметрах отдельных наночастиц.

3. Заключение

Резюмируя полученные результаты, можно сделать вывод, что только комплексный подход к определению размерных параметров наночастиц с пластинчатой морфологией, базирующийся на использовании широкого спектра методов и сравнительном анализе полученных этими методами результатов, может дать надежную информацию о размерных характеристиках нанопорошков, состоящих из нанопластинок. Следует отметить, что аналогичный результат был получен в работе [27] и при определении размерных параметров нанопорошков, состоящих из наночастиц изометрической формы.

Наряду с комплексным использованием методов определения размеров и формы наночастиц порошков, для повышения информативности каждого из используемых методов требуется их дальнейшее совершенствование. Важной составляющей развития методов было бы получение на их основе независимых данных о форме частиц и распределении их по размерам.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК № 16.740.11.0030) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-03-00889-а).

Авторы выражают признательность В.В. Гусарову за внимание к работе.

Литература

- [1] Лякишев Н.П., Алымов М.И. Получение и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов — ЭЛИЗ, Москва, 2007. — 149 с.
- [2] Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. 2009. Т. 78, № 9. С. 867–888.
- [3] Суздалев И.П., Максимов Ю.В. и др. Магнитные фазовые переходы в наноструктурах с различными кластерными упорядочениями // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4, № 7–8. С. 102–108.
- [4] Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. Синтез функциональных нанокомпозитов на основе твердофазных нанореакторов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 9. – С. 974–998.
- [5] Кононова С.В., Корыткова Э.Н. и др. Нанокомпозит на основе полиамидоимида с гидросиликатными наночастицами различной морфологии // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80, № 12. С. 2064—2070.
- [6] Голубева О.Ю., Юдин В.Е. и др. Нанокомпозиты на основе полиимидных термопластов и магниевосиликатных наночастиц со структурой монтмориллонита // Журнал прикладной химии. — 2007. — Т. 80, № 1. — С. 106–111.
- [7] Yudin V.E., Svetlichnyi V.M. etc. Effects of nanofiller morphology and aspect ratio on rheo-mechanical properties of polyimide nanocomposites // Express Polymer Letters. 2008. V. 2, No. 7. P. 485–493.
- [8] Ярославцев А.Б. Композиционные материалы с ионной проводимостью от неорганических композитов до гибридных мембран // Успехи химии. 2009. Т. 78, № 11. С. 1094–1112.
- [9] Кононова С.В., Корыткова Э.Н. и др. Полимер-неорганические нанокомпозиты на основе ароматических полиамидоимидов, эффективные в процессах разделения жидкостей // Журнал общей химии. 2010. Т. 80, № 6. С. 966–972.
- [10] Kim S.J., Bang I.C., Buongiorno J., Hu L.W. Surface wettability change during pool boiling of nanofluids and its effect on critical heat flux // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2007. – V. 50, No. 19–20. – P. 4105–4116.

- [11] Войтылов В.В., Войтылов А.В. и др. Строение водных дисперсий нанотрубок состава Mg₃Si₂O₅(OH)₄ // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81, № 2. С. 218–222.
- [12] Фокин Б.С., Беленький М.Я. и др. Критический тепловой поток при кипении водной дисперсии наночастиц // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35, № 10. – С. 1–5.
- [13] Войтылов В.В., Войтылов А.В. и др. Электрооптические свойства водных суспензий нанотрубок на основе гидросиликата магния // Оптика и спектроскопия. – 2009. – Т. 106, № 1. – С. 54–59.
- [14] Olson B.G., Decker J.J. etc. Aggregation of Synthetic Chrysotile Nanotubes in the Bulk and in Solution Probed by Nitrogen Adsorption and Viscosity Measurements // Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – V. 112, No. 33. – P. 12943–12950.
- [15] Альфимов А.В., Арысланова Е.М. и др. Диффузия света в среде с наноразмерными неоднородностями // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. — 2011. — Т. 72, № 2. — С. 105–108.
- [16] Гофман И.В., Светличный В.М. и др. Модификация пленок термостойких полиимидов добавками гидросиликатных и углеродных наночастиц с различной геометрией // Журнал общей химии. — 2007. — Т. 77, № 7. — С. 1075–1080.
- [17] Бондаренко С.А., Бондаренко Е.А. и др. Исследование структурных и оптических свойств пленочных фотонных кристаллов на основе микросфер SiO₂ // Известия ВУЗов. Сев.-Кав. Регион. Серия: Естеств. науки. – 2009. – Т. 1. – С. 38–41.
- [18] Гусаров В.В. Быстропротекающие твердофазные химические реакции // Журнал общей химии. 1997. Т. 67, № 12. — С. 1959–1964.
- [19] Гусаров В.В., Ишутина Ж.Н., Малков А.А., Малыгин А.А. Особенности твердофазной химической реакции образования муллита в наноразмерной пленочной композиции // Доклады Академии наук. — 1997. — Т. 357, № 2. — С. 203–205.
- [20] Гусаров В.В., Суворов С.А. Высокоскоростное термическое уплотнение материалов // Журнал прикладной химии. — 1993. — Т. 66, № 3. — С. 525–530.
- [21] Chien-Wei Chen, Xiu-Sheng Yang, Anthony S.T. Chiang. An aqueous process for the production of fully dispersible t-ZrO₂ nanocrystals // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2009. – V. 40, No. 3. – P. 296–301.
- [22] Бугров А.Н., Власова Е.Н. и др. Распределение наночастиц диоксида циркония в матрице поли-(4,4'оксидифенилен) пиромеллитимида // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. — 2012. — Т. 54, № 10, в печати.
- [23] Iijima M., Kamiya H. Surface Modification for Improving the Stability of Nanoparticles in Liquid Media // KONA Powder and Particle Journal. – 2009. – V. 27. – P. 119–129.
- [24] Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов ИКЦ «Академкнига», Москва, 2006. — 311 с.
- [25] Мошников В.А., Спивак Ю.М. Атомно-силовая микроскопия для нанотехнологии и диагностики. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ ЛЭТИ, 2009. – 80 с.
- [26] Kirkland A.I., Hutchison J.L. Nanocharacterisation. RSC Publishing, Cambridge, 2007. 304 p.
- [27] Альмяшева О.В., Федоров Б.А., Смирнов А.В., Гусаров В.В. Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях // Наносистемы: физика, химия, математика. 2010. Т. 1, № 1. С. 26–36.
- [28] Scherrer P. Bestimmung der Grosse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Rontgenstrahlen // Nachr. Ges. Wissen. Gottingen. Math.-Phys. K1. – 1918. – V. 26. – S. 98–100.
- [29] Грачева И.Е., Гузь А.В. и др. Наноматериалы: лабораторный практикум / Под ред. В. А. Мошникова. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2010. – 93 с.
- [30] Kratky O. Instrumentation, Experimental Technique, Slit Collimation, in Small-angle X-ray scattering London: Academic Press, 1983. – P. 53–84.
- [31] Porod G. General Theory in Small-angle X-ray scattering London: Academic Press, 1983. P. 17–52.
- [32] Stabinger H., Kratky O. A new technique for the measurement of the absolute intensity of X-ray small angle scattering. The moving slit method // Macromol. Chem. – 1978. – V. 179, No. 6. – P. 1655–1659.
- [33] Schelten J., Hossfeld F. Application of spline functions to the correction of resolution errors in small angle scattering // J. Appl. Cryst. – 1971. –V. 4, No. 3. – P. 210–223.
- [34] Greville T.N.E. Theory and Applications of Spline Functions London: Acad. Press, 1969. 212 p.
- [35] Смирнов А.В., Сизиков В.С., Федоров. Б.А. Решение обратной коллимационной задачи для рентгеновского малоуглового изотропного рассеяния с помощью сплайновых функций // Изв. вузов. Приборостроение. – 2006. – Т. 49, № 1. – С. 41–47.

MORPHOLOGY AND DIMENSIONAL PARAMETERS OF BOEHMITE NANOCRYSTALS OBTAINED UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

S.A. Kirillova, A.V. Smirnov, B.A. Fedorov, A.A. Krasilin A.N. Bugrov, K.G. Gareev, I.E. Gracheva, V.I. Almjashev

The complex physicochemical investigation of the morphological parameters of boehmite nanoparticles and their agglomerates has been carried out. It is shown that a complex approach to the nanoparticle analysis can resolve the contradictions and to increase the reliability of measurement results. The possibilities of the method of small-angle X-ray scattering for the characterization of nanoparticle with isometric shape have been demonstrated. The features of the dynamic light scattering method in the analysis of lamellar nanoparticles agglomerates are considered.

Keywords: boehmite, nanoparticles, hydrothermal synthesis, particle morphology, particle size, size distribution, agglomerates, atomic force microscopy, scanning electron microscopy, dynamic light scattering, X-ray diffractometry, small-angle X-ray scattering, adsorption-desorption gas analysis (BET method).

Svetlana Kirillova – Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, Russia, assistant, refractory-sveta@mail.ru

Alexander Smirnov – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, Associate Professor of Physics Department, Ph.D., smirnav@phd.ifmo.ru

Boris Fedorov – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, Professor of Physics Department, Ph.D., borfedorov@rambler.ru

Andrey Krasilin – Ioffe Physical-Technical Institute RAS, Saint Petersburg, Russia, postgraduate, ikrasilin@gmail.com

Alexander Bugrov – Institute of Macromolecular Compounds, Saint Petersburg, Russia, postgraduate, bugrov.an@mail.ru

Kamil Gareev – Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, Russia, postgraduate, kggareev@yandex.ru

Irina Gracheva – Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, Russia, Associate professor, PhD, iegrachova@mail.ru

Vyacheslav Almjashev – Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, Russia, assistant, vac@mail.ru

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗО-МАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ ПРИ ДЕГИДРАТАЦИИ СООСАЖДЕННЫХ ГИДРОКСИДОВ МАГНИЯ И ЖЕЛЕЗА

А.А. Комлев¹, С. Илхан²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

²Стамбульский университет, Стамбул, Турция

brain86@bk.ru, ilhans@istanbul.edu.tr

PACS 81.07.Wx

Изучен механизм формирования оксидных наночастиц при дегидратации совместно осажденных гидроксиов магния и железа. Показано, что магний-железистая шпинели начинает формироваться при T=400°C и P=500 атм., причем размер кристаллитов наночастиц шпинели в зависимости от условий фазообразования варьируется в диапазоне 40–90 нм.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, шпинель, слоистые двойные гидроксиды магния и железа, наночастицы, неавтономные фазы, неавтономное состояние вещества, рентгенофазовый анализ.

1. Введение

Известно, что в системе MgO-Fe₂O₃-H₂O в области низких температур продукты взаимодействия оксидов металлов с водой представлены как гидроксидом магния и оксогидроксидом железа, так и двойными гидроксидами магния и железа [1]. С повышением температуры указанные соединения разлагаются с образованием оксидов. Оксиды магния и железа образуют единственное химическое соединение MgFe₂O₄. При повышенных температурах состав данного соединения отклонятся от вышеуказанной стехиометрии, обогащаясь либо небольшим количеством оксида магния, либо оксидом железа [2]. С повышением температуры и частичным восстановлением Fe³⁺ до Fe²⁺ оксид железа переходит из фазы гематита в фазу магнетита – Fe₃O₄, обладающую шпинелеподобной структурой. В этой температурной области MgFe₂O₄ и Fe₃O₄ образуют непрерывный ряд твердых растворов [2].

Как следует из данных, приведенных в [3-5] оксид и оксогидроксид железа кристаллизуются в нескольких структурных формах в зависимости от их химической и термической предыстории, а также от наличия в них определенных примесей.

Для MgO и Mg(OH)₂ характерна стабильность структуры не зависимо от примесного состава и синтетической предыстории. Процесс получения оксида и гидроксида магния отражается только на морфологических характеристиках образующихся фаз [6].

При совместном осаждении солей, содержащих катионы Me(1)²⁺ и Me(2)³⁺ происходит формирование слоистых двойных гидроксидов (СДГ) типа

 $Me(1)_{1-x}Me(2)_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n}\cdot mH_2O$ (где A^{n-} – межслоевой анион, n- заряд аниона, x-

мольная доля катиона Me(2), *m*-число молекул H₂O, содержащихся в межслоевом пространстве в расчете на формульную единицу) [6]. В случае соосаждения гидроксидов магния и железа формируются магний-железистые СДГ. В большинстве работ [7-9] в качестве объектов исследования выступают СДГ, в которых мольное отношение Mg^{2+}/Fe^{3+} >1. Такие соединения (x < 0.5) изоструктурны пироауриту — Mg₆Fe₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O (гидротальктоподобный тип структуры), и кристаллизуются в тригональной сингонии [10]. Как показано в работе [11], СДГ формируются, как правило, при x из диапазона значений от 0.2 до 0.33. Гидроталькитоподобные структуры, являются производными от структуры брусита – Mg(OH)₂, поэтому можно ожидать образования СДГ и в более широком интервале изменения х. В бруситоподобных слоях гидроталькита атомы металлов расположены статистически, занимая все октаэдрические положения [6]. В зависимости от соотношения Me(1)²⁺/Me(2)³⁺ происходит замещение находящихся в центрах октаэдров ионов $Me(1)^{2+}$ ионами $Me(2)^{3+}$, что формирует нескомпенсированный положительный заряд в слое. Необходимые для компенсации такого заряда анионы располагаются в межслоевом пространстве, в котором находятся также молекулы воды [6]. Элементарная ячейка таких СДГ содержит четыре слоя, причем каждый четвертый слой повторяет по расположению первый.

Вопросы влияния условий формирования СДГ на особенности химических превращений при дегидратации и образование оксидных нанокристаллов рассматривались для случая формирования наночастиц алюмо-магниевой шпинели [6]. Вместе с тем, изучение процессов формирования сложных оксидов со шпинельной структурой, в том числе ферритов, в виде наноразмерных частиц, обладающих рядом перспективных для применения магнитных и каталитических свойств, представляет значительный интерес [12].

Так как формирование наночастиц $MgFe_2O_4$ путем твердофазного взаимодействия оксидов магния и железа практически невозможно в связи с тем, что твердофазный синтез начинает протекать с заметной скоростью, как показано в работах [13-16], только при температурах равных или превышающих температуру плавления двумерной неавтономной фазы [17], при которых одновременно активируются процессы спекания и рекристаллизации зерен [18-20], то представляет интерес исследование возможности получения наночастиц железо-магниевой шпинели, в том числе нестехиометрического состава, при относительно низких температурах путем разложения соосажденных гидроксидов магния и железа. Следует отметить, что так как при разложении совместно осажденных гидроксидов кобальта и железа в гидротермальных условиях были получены неагломерированные наночастицы железо-кобальтовой шпинели с размером зерен около 10 нм [21], то можно предположить перспективность данного метода и для получения наночастиц железо-магниевой шпинели.

Таким образом, данная работа направлена на изучение формирования наночастиц в системе $MgO-Fe_2O_3-H_2O$ при термообработке, в том числе в гидротермальных условиях, совместно осажденных гидроксидов металлов.

2. Экспериментальная часть

Образцы смесей гидроксидов магния и железа получали путем их соосаждения гидроксидом аммония из растворов нитратов магния и железа (III). В качестве исходных использовали следующие вещества: Mg(NO₃)₂·6H₂O (ГОСТ 11088-75), Fe(NO₃)₃·9H₂O (ТУ 6-09-02-553-96), 25%-ный раствор NH₄OH (ГОСТ 24147-80), дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72). Совместное осаждение проводили путем добавления раствора гидроксида аммония к раствору солей металлов. Для исследования были выбраны составы, различающиеся мольным соотношением катионов магния и железа (табл. 1). Соотношения были выбраны на основе данных о предельных составах нестехиометрической магний-железистой шпинели.

	Соотношение	Соотношение	
Образец	$MgO:Fe_2O_3$ по данным PCMA,	Mg ²⁺ :Fe ³⁺	
	$MgO:Fe_2O_3$ моль %	по данным РСМА	
МЖ1	60.1:39.9	1:1.33	
МЖ2	37.0:63.0	1:3.40	
МЖ3	24.6:75.4	1:6.14	
МЖ4	10.1:89.9	1:17.8	

ТАБЛИЦА 1. Состав исследуемых образцов

Суспензию соосажденных гидроксидов фильтровали до отсутствия ионов аммония и нитрат-ионов в фильтрате, определяемых по отрицательной реакции с дифениламином. Осадки сушили при температуре 60°C в течении 48 часов. Гидротермальную обработку образцов проводили в интервале температур 300-450°C с шагом 50°C при давлении 500 атм. в течении 4 часов.

Микроструктурные параметры порошков анализировали по данным, полученным на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-570, элементный состав образцов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (PCMA) с использованием системы микроанализа Bruker Quantax 200, являющейся приставкой к электронному микроскопу.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-7000 фирмы Shimadzu на Cu K α -излучении (λ =0.154051 нм). Съемку проводили в интервале углов 2θ 10°–80°. Фазовые превращения при термообработке образцов изучали in situ при помощи высокотемпературной приставки Anton Paar HTK-1200N совмещенной с дифрактометром. Максимальная температура нагрева образцов составила 550°С, шаг повышения тепературы – 50°С, скорость нагрева образца – 20°С/мин, выдержка при каждой температуре составила 20 мин. Для определения параметров элементарной ячейки магний-железистой шпинели съемку дифрактограммы осуществляли с внутренним эталоном (Si).

Размер кристаллитов рассчитывали с использованием формулы Шеррера по данным об уширении дифракционных максимумов на рентгенограммах образцов. Размеры наночастиц в соответствии с выводами работы [22] оценивали на основании комплекса методов.

3. Результаты и их обсуждение

Для определения условий дегидратации гидроксида магния и оксогидроксида железа в гидротермальных условиях был проведен термодинамический анализ протекания реакций разложения:

$$2\text{FeOOH} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \tag{1}$$

$$Mg(OH)_2 = MgO + H_2O$$
⁽²⁾

с использованием кода IVTANTHERMO [23]. Полученные результаты приведены в виде P - T диаграммы на рис. 1.

Как можно заключить из полученных результатов, дегидратация FeOOH по реакции (1) при нормальных условиях происходит уже при температуре $60-70^{\circ}$ C, но с повышением давления в системе температура дегидратации повышается, и в условиях гидротермальной обработки, использованных в данной работе, образования оксида железа можно ожидать только при температурах около 250° C.



РИС. 1. Равновесные P - T кривые дегидратации оксогидроксида железа и гидроксида магния

Образование оксида магния по реакции (2) при давлении 1 атм. происходит в соответствии с данными, приведенными на рис. 1, при температуре $260-270^{\circ}$ С. Увеличение давления до использованных в работе условий гидротермальной обработки приводит к повышению температуры разложения гидроксида магния до 600° С. Таким образом, потенциально ожидается, что реакция (2) в рассматриваемых в работе гидротермальных условиях будет протекать в обратном направлении.

Так как при соосаждении гидроксидов могут образоваться СДГ, температура разложения которых находится в промежутке между значениями температуры разложения простых гидроксидов [6], то можно ожидать образования шпинельной фазы во всем диапазоне использованных в работе температур и давлений гидротермальной обработки исходных композиций.

Составы полученных образцов и их обозначения приведены в табл. 1. Исходно соосажденные композиции были, как правило, рентгеноаморфны, за исключением образца МЖ1. На дифрактограмме данного образца видны достаточно широкие рефлексы с малой интенсивностью (рис. 2), которые предположительно можно отнести к слоистому двойному гидроксиду магния и железа (Мg-Fe-СДГ).



РИС. 2. Рентгеновская дифрактограмма исходного осажденного образца МЖ1

После гидротермальной обработки образцов в зависимости от состава исходных композиций и температуры гидротермального синтеза по данным рентгеновской дифрактометрии в исследуемой системе обнаруживаются как наночастицы Mg-Fe-CДГ, так и наночастицы α -Fe₂O₃ и MgFe₂O₄, а также достаточно больших размеров частицы гидроксида магния со структурой брусита (рис. 3-4). Размеры кристаллитов шпинельной фазы в зависимости от условий синтеза колеблются в диапазоне 40–90 нм. Соответствующие данные приведены в табл. 2. Параметр элементарной ячейки для частиц магний-железистых шпинелей различных образцов возрастает при увеличении содержания оксида железа в исходном образце от 8.3802 Å (для образца МЖ1) до 8.3854 Å (для образца МЖ2). Следует отметить наличие в некоторых образцах в примесных количествах карбоната магния, наличие которого связано, по-видимому, с присутствием карбонат-иона в исходных реактивах, использованных при соосаждении.



Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы образцов МЖ1-МЖ4 после гидротермальной обработки при P=500 атм и T=300°C (а), 350°C (б), 400°C (в), 450°C (г)

ТАБЛИЦА 2. Размер кристаллитов магний-железистых шпинелей, полученных гидротермальной обработкой при T=450 °C и P=500 атм. образцов соосажденных гидроксидов

Образец	Размер, нм
МЖ1	55-75
МЖ2	55-90
МЖ3	40-60
МЖ4	45-75

На рис. 5 приведены данные высокотемпературного рентгеновского исследования образца МЖ1. Полученные результаты показывают, что в данных условия (термообработка



РИС. 4. Рентгеновские дифрактограммы образца МЖ1 после гидротермальной обработки при P=500 атм. а – исходный образец; б – 140°C; в – 200°C; г – 300°C



РИС. 5. Рентгеновские дифрактограммы МЖ1 при различных температурах обработки

на воздухе) после стадии разложения Mg-Fe-СДГ, протекающей через формирование рентгеноаморфных состояний (температура 250–350°С), образуются наночастицы шпинели.

В отличие от термообработки на воздухе, гидротермальная обработка того же образца приводит к формированию гидроксида магния и α -Fe₂O₃ (см. рис. 4 и 5). Полученный результат хорошо согласуется с выводами термодинамического анализа (рис. 1).

4. Заключение

Таким образом, проведенное исследование показало, что разложением Mg-Fe-CДГ в гидротермальных условиях и термообработкой на воздухе могут быть получены наночастицы шпинельной фазы на основе MgFe₂O₄. При этом термообработка на воздухе приводит к синтезу наночастиц меньших размеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012гг», ГК № 16.516.11.6073).

Литература

- Li F., Yang Q., Evans D.G., Duan X. Synthesis of magnetic nanocomposite MgO/MgFe₂O₄ from Mg-Fe layered double hydroxides precursors // Journal of Material Science. - 2005. - V. 40. - P.1917-1922.
- [2] Phillips B., Somiya S., Muan A. Melting relation of Magnesium Oxide-Iron Oxide Mixtures in Air // J. Am. Ceram. Soc. – 1961. – V.44, №4. – P.167–169.
- [3] Уэллс А.Ф. Структурная неорганическая химия. Том 2. М.: МИР, 1987. 696с.
- [4] Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Бондарь И.А. Удалов Ю.П. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск второй. Металл-кислородные соединения силикатных систем. – Л.: Наука, Ленингр. отд., 1969. – 372с.
- [5] Попов В.В., Горбунов А.И. Гидротермальная кристаллизация гидроксида железа (III) // Неорганические материалы. – 2006. – Т.42, №3. – С.319–326.
- [6] Комлев А.А., Гусаров В.В. Механизм формирования нанокристаллов со структурой шпинели в системе MgO–Al₂O₃–H₂O в гидротермальных условиях // Журнал общей химии. – 2011. – Т.81, № 11. – С.1769– 1777.
- [7] Gouveia D.X., Ferreira O.P., Souza Filho A.G., da Silva M.G., de Paiva J.A.C., Alves O.L., Filho J.M. Probing the thermal decomposition process of layered double hydroxides through in situ ⁵⁷Fe Mossbauer and in situ X-ray diffraction experiments // J. Mater. Sci. – 2007. – V.42. – P.534–538.
- [8] Schütz M.R., Schedl A.E., Wagner F.E., Breu J. Complexing agent assisted synthesis of high aspect ratio Fe³⁺/Mg²⁺ layered double hydroxides // Applied Clay Science. - 2011. - V.54. - P.281-286.
- [9] Meng W., Li F., Evans D.G., Duan X. Preparation of magnetic material containing MgFe₂O₄ spinel ferrite from a Mg–Fe(III) layered double hydroxide intercalated by hexacyanoferrate(III) ions // Materials Chemistry and Physics. – 2004. – V.86. – P.1-4.
- [10] Минералы. Справочник. / Отв. ред. Чухров Ф.В., Бонштедт-Куплетская Э.М., Т. 11. Вып. 3. М.: Наука, 1967. 676с.
- [11] Vulic T., Reitzmann A., Ranogajec J., Marinkovic-Neducin R. The influence of synthesis method and Mg-Al-Fe content on the thermal stability of layered double hydroxides // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. - 2012. - P.1-7.
- [12] Blinova I.V., Gusarov V.V., Popov I.Yu. A Model of Irregular Impurity at the Surface of Nanoparticle and Catalytic Activity // Commun. Theor. Phys. - 2012. - V.58, №1. - P.55-58.
- [13] Гусаров В.В., Егоров Ф.К., Екимов С.П., Суворов С.А. Мессбауэровское исследование кинетики образования пленочных состояний при взаимодействии оксидов магния и железа // Журн. физич. химии. — 1987. — Т.61, №6. — С.1652–1654.
- [14] Гусаров В.В. Быстропротекающие твердофазные химические реакции // Журн. общей химии. 1997. Т.67, №12. – С.1959–1964.
- [15] Гусаров В.В. Статика и динамика поликристаллических систем на основе тугоплавких оксидов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук // Санкт-Петербург, 1996. 44с.
- [16] Гусаров В.В., Ишутина Ж.Н., Малков А.А., Малыгин А.А. Особенности твердофазной реакции образования муллита в наноразмерной пленочной композиции // Доклады Академии наук. – 1997. – Т.357, №2. – С.203–205.
- [17] Гусаров В.В., Суворов С.А. Температура плавления локально-равновесных поверхностных фаз в поликристаллических системах на основе одной объемной фазы // Журн. прикл. химии. — 1990. — Т.63, №8. — С.1689–1694.

- [18] Гусаров В.В., Суворов С.А. Трансформация неавтономных фаз и уплотнение поликристаллических систем // Журн. прикл. химии. 1992. Т.65, №7. С.1478–1488.
- [19] Гусаров В.В., Суворов С.А. Высокоскоростное термическое уплотнение материалов // Журн. прикл. химии. 1993. Т.66, №3. С.525–530.
- [20] Гусаров В.В., Малков А.А., Малыгин А.А., Суворов С.А. Термически стимулированные трансформации 2-мерных неавтономных фаз и уплотнение оксидных поликристаллических материалов // Неорган. материалы. 1995. Т.31, №3. С.346–350.
- [21] Кузнецова В.А., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Влияние микроволновой и ультразвуковой обработки на образование CoFe₂O₄ в гидротермальных условиях // Физика и химия стекла. 2009. Т.35, №2. С.266.
- [22] Альмяшева О.В., Федоров Б.А., Смирнов А.В., Гусаров В.В. Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях // Наносистемы: физика, химия, математика. 2010. Т.1, №1. С.26-36.
- [23] Belov G.V., Iorish V.S., Yungman V.S. IVTANTHERMO for Windows database on thermodynamic properties and related software // CALPHAD. 1999. V.23. P. 173-180.

FORMATION OF IRON-MAGNESIUM NANOPARTICLES UNDER DEHYDRATION OF COPRECIPITATED MAGNESIUM AND IRON HYDROXIDES

A. A. Komlev, S. Ilhan

Formation mechanism of oxidic nanoparticles under dehydration of coprecipitated magnesium and iron hydroxides was studied. It was shown that magnesium-iron spinel starts to form at T=400°C and P=500 atm. Depending on the phase formation size of spinel nanoparticles crystallites varies in range 4090 nm.

Keywords: hydrothermal synthesis, spinel, magnesium and iron layered double hydroxides, nanoparticles, non-autonomous phase, non-autonomous state of matter, X-ray analysis.

A. A. Komlev – Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia, brain86@bk.ru

S. Ilhan – Metallurgical and Materials Engineering Department, Engineering Faculty, Istanbul University, Istanbul, Turkey, ilhans@istanbul.edu.tr

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСПАДА ТЕТРАКРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ

А.А. Муковнин, В.М. Таланов

Южно-Российский государственный технический университет, Новочеркасск, Россия forever young@inbox.ru

PACS 86.60.-S; 61.50.Ks

В рамках феноменологической теории фазовых переходов второго рода для термодинамического потенциала, инвариантного относительно группы преобразований C_{3V} (3m), приведены результаты анализа распада мультикритической точки. Получены условия распада мультикритической точки, перечислены возможные типы «дочерних» фазовых диаграмм. В качестве иллюстраций приведено несколько рассчитанных фазовых диаграмм. Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными.

Ключевые слова: фазовые переходы, фазовые диаграммы, мультикритические точки, неавтономные фазы, неавтономное состояние вещества, наноструктуры.

1. Введение

В физической химии твердого тела сложилась парадоксальная ситуация. Для описания фазовых превращений существуют две независимые друг от друга теории – классическая термодинамика Гиббса [1] и теория фазовых превращений второго рода Ландау [2, 3]. Эти теории исходят из разных посылок, используют различный научный понятийный аппарат. В последние десятилетия открыто большое число разнообразных классов веществ, «склонных» к фазовым переходам второго рода (непрерывным) и так называемым превращениям первого рода, «близким» ко второму (квазинепрерывным). Эти превращения сопровождаются спонтанным появлением у вещества качественно новых свойств, отсутствовавших в исходной фазе. Происхождение этих свойств обусловлено изменениями структуры кристалла. Поэтому фазовые превращения второго рода, традиционно изучаемые физическими науками, перестали быть «экзотическими» явлениями и для физической химии твердого тела. Возникла потребность в теоретических подходах, обобщающих термодинамику Гиббса и термодинамику Ландау [4-7]. Следует отметить, что перспективными в определенном плане подходами, сближающими вышеуказанные концепции могут быть подходы, рассматривающие химические составляющие вещества и химические потенциалы как тензорные величины [8–11], а подрешетки кристаллов, как неавтономные фазы [11, 12]. При этом, развиваемая в [11] концепция неавтономного состояния вещества, предложенная в [13, 14] и активно использовавшаяся в дальнейшем для описания как статического, так и динамического поведения систем, в том числе наноразмерных [11, 15-36], имеет, по-видимому, более широкую область применения, особенно в физике и химии конденсированных веществ.

Одно из уникальных физико-химических явлений, имеющих важное значение для термодинамики, состоит в следующем. В рамках теории фазовых превращений второго рода и первого рода, «близкого» ко второму, прогнозируется существование на фазовых диаграммах так называемых особых «N-фазных точек». Эти точки принципиально отличны от многофазных точек на обычных фазовых диаграммах, изучаемых в рамках термодинамики Гиббса, аномальным характером поведения физических свойств веществ в их окрестности. В своих работах Л.Д. Ландау впервые привёл двумерные фазовые диаграммы, на которых в плоскости двух управляющих параметров (температуры, давления, концентраций компонентов и т.д.) в окрестности особой точки соприкасаются N фаз, где N > 3, при этом «нарушается» правило фаз Гиббса [37, 38]. На рисунках работ [2] (с. 241, 248), [3] (с. 539, 540) представлены диаграммы с N = 4, 5. Эти результаты Л.Д. Ландау впоследствии были воспроизведены во многих фундаментальных теоретических расчетах при анализе различных типов термодинамических потенциалов (см., например, обзоры [38-41]) и было установлено, что эти особые «N-фазные» точки в терминах классической термодинамики Гиббса являются мультикритическими точками. Следует отметить, что общепринятой номенклатуры мультикритических точек не существует, хотя для некоторых из них установились определенные названия (бикритическая, трикритическая, тетракритическая и др.). Симметрия термодинамической системы обуславливает появление мультикритических точек на фазовых диаграммах меньшей размерности, чем размерность фазовых диаграмм в классической термодинамике Гиббса, не учитывающей симметрию системы. В табл. 1 представлены примеры некоторых химических веществ, на фазовых диаграммах которых надежно экспериментально доказано существование мультикритических точек.

Таблица 1.	Системы	твёрдых	растворов,	содержащие	особую	«N-фазную»
точку ($N = 4$	4)					

Система	кр.	кр., К	Структурный тип	Литература
$Fe_{1+\mathbf{X}}Cr_{2+\mathbf{X}}O_4$	0.275	130	Шпинель	[43]
$Ni_{X}Fe_{1-X}Cr_{2}O_{4}$	0.23	140	Шпинель	[44]
$Cu_{1-X}Ni_{X}Cr_{2}O_{4}$	0.88	300	Шпинель	[45]
$NiCr_{X}Fe_{2-X}O_{4}$	1.81	180	Шпинель	[46]
$BaTi_{1-X}Sn_XO_3$	0.1	308	Перовскит	[47]
$BaTi_{1-X}Hf_XO_3$	0.15	333	Перовскит	[47]
$Ba_{1-X}Hf_{X}TiO_{3}$	0.15	333	Перовскит	[47]
$KTa_XNb_{1-X}O_3$	1.88	133	Перовскит	[47]
$Nb_3Sn_{1-X}Sb_X$	0.15	?	$eta{-}\mathbf{W}$	[48]

В предыдущих исследованиях было показано, что никакого нарушения правила фаз Гиббса в этих случаях нет [5-7]. Фазовые переходы второго рода выделяют в пределах одной фазы области, отличающиеся своими симметрийно-структурными характеристиками, описываемые одним фундаментальным уравнением фазы. Для различения областей одной и той же фазы и вводится параметр порядка (в общем случае многокомпонентный), обладающий определёнными трансформационными (симметрийными) свойствами.

Мультикритические точки при теоретических расчетах получаются при строго определённых соотношениях между коэффициентами модельного термодинамического потенциала Ландау. При нарушении этих соотношений происходит их распад, сопровождающийся трансформацией фазовой диаграммы, в обычные, изучаемые классической термодинамикой, фазовые диаграммы [41, 48]. Поэтому можно предположить, что диаграммы Ландау являются своеобразными метадиаграммами, из которых проистекает все многообразие фазовых диаграмм. Впервые явление распада мультикритической точки отмечено при изучении термодинамического потенциала, инвариантного относительно группы преобразований 3m (C_{3v}) [41]. Потенциал с такой симметрией описывает фазовые превращения в интерметаллидах, пероксидах, шпинелях, гранатах и т.д. [41]. В данном сообщении мы приведем результаты полного анализа распада мультикритической точки для случая термодинамического потенциала Ф с симметрией 3m (C_{3v}).

2. Анализ термодинамического потенциала

Ограничим наш анализ потенциалом Ф шестой степени по компонентам параметра порядка:

$$\Phi = \alpha_1 I_1 + \alpha_2 I_1^2 + \alpha_3 I_1^3 + \beta_1 I_2 + I_2^2 + \delta_1 I_1 I_2, \tag{1}$$

где I_1 и I_2 – инварианты, составленные из двух компонент η_1 и η_2 параметра порядка:

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2, I_2 = \eta_1^3 - 3\eta_1\eta_2^2.$$
⁽²⁾

Возможные типы фаз определяются типами решений системы необходимых условий минимума Ф как функции η_1 и η_2 :

$$\begin{cases} \frac{\partial \Phi}{\partial \eta_1} = 2\eta_1 \Phi_1 + 3\left(\eta_1^2 - \eta_2^2\right) \Phi_2 = 0,\\ \frac{\partial \Phi}{\partial \eta_2} = 2\eta_2 \Phi_1 - 6\eta_1 \eta_2 \Phi_2 = 0, \end{cases}$$
(3)

где

$$\Phi_1 \equiv \frac{\partial \Phi}{\partial I_1} = \alpha_1 + 2\alpha_2 I_1 + 3\alpha_3 I_1^2 + \delta_1 I_2, \quad \Phi_2 \equiv \frac{\partial \Phi}{\partial I_2} = \beta_1 + 2I_2 + \delta_1 I_1.$$
(4)

Можно показать, что возможны следующие симметрийно неэквивалентные типы решений системы (3) [41]:

1. $\eta_1 = \eta_2 = 0$ – высокосимметричная, нульпараметрическая фаза (I).

2. $\eta_1 = -\frac{2\Phi_1}{3\Phi_2} \neq 0$, $\eta_2 = 0$ - однопараметрические фазы, причём возможны два случая: $\eta_1 < 0$ (фаза II) и $\eta_1 > 0$ (фаза III);

3. $\Phi_1 = \Phi_2 = 0 - двухпараметрическая фаза (IV).$

Для однопараметрических фаз, после подстановки выражений (4) в указанное выше уравнение

$$\eta_1 = -\frac{2\Phi_1}{3\Phi_2}$$

получим выражение для нахождения первой компоненты параметра порядка:

$$6(\alpha_3+1)\eta_1^4 + 5\delta_1\eta_1^3 + 4\alpha_2\eta_1^2 + 3\beta_1\eta_1 + 2\alpha_1 = 0.$$

Эти решения, однако, должны удовлетворять также и достаточным условиям минимума Ф (условиям термодинамической устойчивости). Можно показать, что для симметричной фазы эти условия сводятся к неравенству

$$\alpha_1 > 0$$

а для однопараметрических фаз – к системе неравенств

$$\begin{cases} \eta_1 \left[24 \left(\alpha_3 + 1 \right) \eta_1^3 + 15 \delta_1 \eta_1^2 + 8 \alpha_2 \eta_1 + 3 \beta_1 \right] > 0, \\ \eta_1 \left[2 \eta_1^3 + \delta_1 \eta_1^2 + \beta_1 \right] < 0. \end{cases}$$

Для анализа условий существования двухпараметрической фазы удобнее рассматривать потенциал Φ как функцию инвариантов, а не компонентов параметра порядка: $\Phi = f(I_1, I_2)$. Действительно, для этой фазы, как указано выше, $\Phi_1 = \Phi_2 = 0$. С учётом уравнений (4) получаем:

$$I_1 = \frac{-\gamma \pm \sqrt{\gamma^2 - 24\alpha_3 \left(2\alpha_1 - \beta_1 \delta_1\right)}}{12\alpha_3}, I_2 = -\frac{\beta_1 + \delta_1 I_1}{2}, \tag{5}$$

где

$$\gamma \equiv 4\alpha_2 - \delta_1^2.$$

Достаточные условия минимума $\Phi = f(I_1, I_2)$ сводятся к неравенству

$$\gamma + 12\alpha_3 I_1 > 0,\tag{6}$$

или, с учётом выражения для I_1 из (5),

$$\pm\sqrt{\gamma^2 - 24\alpha_3 \left(2\alpha_1 - \beta_1\delta_1\right)} > 0. \tag{7}$$

Следовательно, устойчивой фазе IV может соответствовать только значение I₁, вычисленное по формуле (5) со знаком «+» перед корнем:

$$I_{1} = \frac{-\gamma + \sqrt{\gamma^{2} - 24\alpha_{3}\left(2\alpha_{1} - \beta_{1}\delta_{1}\right)}}{12\alpha_{3}}.$$
(8)

Для существования двухпараметрической фазы необходимо и достаточно выполнения трёх условий:

1) $I_1 > 0$ [это следует из первого уравнения в (2), причём для двухпарметрической фазы во всяком случае $\eta_2 \neq 0$, так что величина I_1 должна быть строго положительной];

2) $\tau \equiv \gamma^2 - 24\alpha_3 (2\alpha_1 - \beta_1 \delta_1) > 0$ [подкоренное выражение в (8) также должно быть строго положительным, т.к. в случае равенства его нулю не будет выполнено условие устойчивости (7)];

3) $\theta \equiv I_1^3 - I_2^2 > 0$ [в самом деле, данной паре I_1 и I_2 всегда соответствует хотя бы одно действительное значение η_1 , но если $\theta = \eta_2^2 (\eta_2^2 - 3\eta_1^2)^2 < 0$, то это означает, что η_2 действительным быть не может].

Условия распада тетракритической точки 3.

Приведенным условиям соответствует совокупность линий на фазовой диаграмме в координатах « $\alpha_1 - \beta_1$ », ограничивающих область существования двухпараметрической фазы. Не производя здесь подробного вывода, приведём сразу уравнения этих трёх линий:

- (1) $I_1 = 0$ прямая $\alpha_1 = \frac{\delta_1}{2}\beta_1$ (этой линии нет на диаграмме при $\gamma < 0$), (2) $\tau = 0$ прямая $\alpha_1 = \frac{\delta_1}{2}\beta_1 + \frac{\gamma^2}{48\alpha_3}$,
- (3) $\theta = 0$ кривая (вообще говоря, не непрерывная)

$$\alpha_1 = \frac{1}{2} \left(\delta_1 \beta_1 - \gamma I_1 \right) - 3\alpha_3 I_1^2, \tag{9}$$

где (при $\delta_1 > 0$)

$$\begin{split} I_1 = \begin{cases} 2\sqrt{-\frac{p}{3}} \cdot \cos\left(\frac{\phi+2\pi k}{3}\right) + \frac{\delta_1^2}{12}, & k = 0, \ 1, \ 2, \text{если } \beta_1 \in \left[-\left(\frac{\delta_1}{3}\right)^3; \ 0\right], \\ \frac{3}{\sqrt{Q} - \frac{q}{2}} - \frac{3}{\sqrt{Q} + \frac{q}{2}} + \frac{\delta_1^2}{12}, \text{если } \beta_1 \notin \left[-\left(\frac{\delta_1}{3}\right)^3; \ 0\right], \\ p = -\frac{\delta_1^4}{48} - \frac{\beta_1 \delta_1}{2}, & q = -\frac{\delta_1^6}{864} - \frac{\beta_1 \delta_1^3}{24} - \frac{\beta_1^2}{4}, \\ Q = \frac{\beta_1^3 \left(\delta_1^3 + 27\beta_1\right)}{1728}, & \phi = \arccos\left(\frac{-q/2}{\sqrt{-(p/3)^3}}\right). \end{split}$$

При этом в (9) имеют значение только те I₁, для которых выполняется условие (6). Это равносильно обрыву линий $\theta = 0$ на прямой $\tau = 0$. При $\beta_1 = 0$ имеем двукратное значение $I_1 = 0$, и, согласно (9), две ветви кривой сходятся в мультикритической (в данном случае мультикритическая точка является тетракритической) точке M с координатами $\alpha_1=\beta_1=0$ (рис. 1, показан случай $\delta_1 > 0$) — в этой единственной точке касаются области устойчивости двух- и нульпараметрической фаз (соответствующая этому случаю диаграмма показана на

рис. 2; здесь и далее приводятся фазовые диаграммы, рассчитанные на ЭВМ; сплошными линиями указаны границы областей устойчивости фаз, а пунктиром — линии фазовых переходов первого рода в многофазных областях). Но согласно неравенству (6) это возможно только при $\gamma > 0$. Если же $\gamma < 0$, то двухпараметрической фазы либо вообще не существует (при $\alpha_3 < 0$, т.к. условие (6) никогда не выполняется), либо (при $\alpha_3 > 0$) линии $\theta = 0$ не сходятся в указанной точке — тетракритическая точка распадается, и ветви кривой $\theta = 0$ обрываются на прямой $\tau = 0$. Итак, общими условиями распада тетракритической точки являются неравенства

$$\begin{cases} \gamma < 0, \\ \alpha_3 > 0. \end{cases}$$
(10)

Ординаты точек обрыва находятся из уравнения

$$\frac{1}{\delta_1^2} \cdot \alpha_1^2 - \frac{\gamma}{12\alpha_3\delta_1} \left(\frac{\gamma}{2\delta_1} + \delta_1\right) \cdot \alpha_1 + \left(\frac{\gamma}{24\alpha_3}\right)^2 \left[\left(\frac{\gamma}{2\delta_1} + \delta_1\right)^2 + \frac{\gamma}{3\alpha_3}\right] = 0$$
(11)

(абсциссы находятся путём подстановки ординат в уравнение $\tau = 0$).



РИС. 1. Ветви кривой $\theta = 0$ сходятся в тетракритической точке $\alpha_1 = \beta_1 = 0$

Сочетание знаков корней уравнения (11) определяет тип распада. Введём обозначения γ γ γ

$$a \equiv \frac{\gamma}{2\delta_1} + \delta_1, b \equiv -\frac{\gamma}{3\alpha_3}$$

(уравнение (11) имеет корни, если только b > 0) и рассмотрим три случая.

1. Если $|a| < \sqrt{b}$, то один из корней положителен, фаза IV оказывается устойчивой при $\alpha_1 > 0$ и, следовательно, сосуществует с фазой I. На рис. 3 и 4 представлены схема линий и соответствующая ей картина фазовой диаграммы. Из схемы (рис. 3) видно, что при положительных и малых по модулю отрицательных значениях α_1 область устойчивости фазы IV с левой стороны ограничивается прямой $\tau = 0$, а при сильно отрицательных α_1 — одной из ветвей кривой $\theta = 0$. Если двухпараметрическая фаза граничит с какой-то из однопараметрических, и при этом граница представляет собой линию $\theta = 0$, то переход из одно- в двухпараметрическую фазу (см. пунктирную линию 2 на схеме) может быть только переходом второго рода (поскольку этот переход не должен сопровождаться скачками инвариантов, а следовательно, и величины θ , которая для однопараметрических фаз всегда равна нулю: при $\eta_2 = 0$ имеем $I_1^3 = I_2^2 = \eta_1^6$). Если же граница устойчивости двухпараметрической фазы определяется другой линией, то это соответствует первородному переходу (пунктирная линия 1). Таким образом, точка A на схеме, отвечающая в данном



РИС. 2. Фазовая диаграмма с тетракритической точкой ($\delta_1 > 0$)

случае отрицательному корню уравнения (11), является трикритической точкой перехода от первородного превращения к второродному. Точка В соответствует положительному корню (11) и тоже является трикритической. На рис. 4 имеется трёхфазная область, и три линии фазового равновесия сходятся в тройной точке Т, где потенциалы фаз I, III и IV одинаковы. Вторая трёхфазная область, на границе которой расположена вторая трикритическая точка В, очень мала и не видна на диаграмме ввиду дискретности шага расчёта по коэффициентам α_1 и β_1 . Увеличенный фрагмент диаграммы такого же типа, где видны обе трёхфазные области и обе тройные точки T_1 и T_2 , приведён на рис. 5.

2. Если $a > \sqrt{b}$, то оба корня этого уравнения отрицательны, распад тетракритической точки не сопровождается появлением области «I + IV», и фазовая диаграмма имеет вид, показанный на рис. 6 [точки A и B по-прежнему соответствуют корням уравнения (11), однако B является здесь точкой возврата, а не трикритической точкой].

3. Наконец, если $a < -\sqrt{b}$, то оба корня положительны, и обе трикритические точки расположены в верхней полуплоскости диаграммы, так что всюду при $\alpha_1 < 0$ фазовый переход из однопараметрической фазы в двухпараметрическую является второродным (двухфазной области «III + IV» в нижней полуплоскости нет, рис. 7).

В случае $\delta_1 = 0$ возможен только один тип распада тетракритической точки – с образованием области сосуществования фаз I и IV (рис. 8). Образуются две трёхфазные области и, соответственно, две тройные точки T_1 и T_2 и две трикритические точки A и B. Условия распада (10) в этом случае принимают вид:

$$\begin{cases}
\alpha_2 < 0, \\
\alpha_3 > 0.
\end{cases}$$
(12)

К этим же условиям можно прийти и другим способом. В самом деле, если $\delta_1 = 0$, то величина I_1 , определяемая уравнением (8), может быть при $\alpha_1 > 0$ и $\beta_1 \to 0$ положительной (а следовательно, двухпараметрическая и симметричная фазы могут сосуществовать в верхней полуплоскости диаграммы и окрестности «бывшей» тетракритической точки)



РИС. 3. Распад тетракритической точки (схема линий)



РИС. 4. Фазовая диаграмма с распадом тетракритической точки [уравнение (11) имеет два корня разного знака]

только в случае, если выполняется сочетание знаков (12). Неравенство

$$\alpha_1 < \frac{\alpha_2^2}{3\alpha_3},$$

гарантирующее положительность подкоренного выражения в (8) при $\delta_1 = 0$, определяет пересечение верхней границы устойчивости двухпараметрической фазы с осью $\beta_1 = 0$ (рис. 7, точка С). При этом в области сосуществования фаз I и IV будет линия первородного перехода; координату пересечения этой линии с осью ординат (точку D) также нетрудно найти. На этой линии потенциал двухпараметрической фазы должен быть равен потенциалу



Рис. 5. Образование двух тройных точек

симметричной фазы, т.е. нулю. Подставляя в (1) выражение для I_1 из (8), а также значения $\beta_1 = \delta_1 = 0$, и приравнивая полученное выражение нулю, после несложных преобразований найдём, что ордината пересечения этой линии с вертикальной осью равна

$$\alpha_1 = \frac{\alpha_2^2}{4\alpha_3}$$

т.е. линия фазового равновесия «I \leftrightarrow IV», разумеется, проходит ниже верхней границы устойчивости двухпараметрической фазы. Две трикритические точки A и B в данном случае расположены симметрично относительно оси $\beta_1 = 0$. Их координаты даются простыми соотношениями

$$\alpha_1 = \frac{\alpha_2^2}{3\alpha_3}, \qquad \beta_1 = \pm 2\left(-\frac{\alpha_2}{3\alpha_3}\right)^{3/2}$$

(уравнение (11) в случае $\delta_1 = 0$, очевидно, неприменимо).

В работах [48, 49] приведены фазовые диаграммы, содержащие критические точки на линиях фазового перехода между одно- и двухпараметрической фазами. Там же утверждается, что появление двух тройных точек на фазовой диаграмме возможно только в рамках разложения термодинамического потенциала восьмой степени по компонентам параметра порядка. Однако из рис. 5 и 8 видно, что такой же результат может быть предсказан



РИС. 6. Фазовая диаграмма с распадом тетракритической точки [уравнение (11) имеет два отрицательных корня]

уже в случае шестой степени разложения. Кроме того, в [49] указывается, что в рамках шестой степени разложения можно предсказать первородный характер перехода из одно- в двухпараметрическую фазу только для одной из однопараметрических фаз (например, для фазы III); переход же «II \leftrightarrow IV» в таком случае всюду должен быть переходом второго рода. Однако из рис. 5 и 8 видно, что это не так — в обеих трёхфазных областях имеются линии переходов первого рода между одно- и двухпараметрической фазами: «II \leftrightarrow IV» и «III \leftrightarrow IV».

4. Заключение

Представленные фазовые диаграммы (рис. 4–8) происходят от «материнской» диаграммы (рис. 2). Если исходная симметрия структуры исходной фазы (нульпараметрической) известна, то, используя результаты симметрийного анализа [41], однозначно определяются пространственные группы всех низкосимметричных (одно- и двухпараметрической) фаз. В этом смысле полученные результаты являются универсальными — они охватывают различные семейства кристаллов. Так, например, если исходная фаза имеет структуру с пространственной группой Fd3m (O_h^7), то структуры однопараметрических фаз (фаз II и III) имеют пространственную группу I4₁/amd (D_{4h}^{19}), а структура двухпараметрической фазы (фазы IV) — группу пространственной симметрии Fddd (D_{2h}^{24}). В качестве примеров веществ, подтверждающих полученные результаты, укажем, что «материнская» диаграмма (рис. 2) реализуется, например, в шпинельных твёрдых растворах Fe_{1+x}Cr_{2+x}O₄ [42],



РИС. 7. Фазовая диаграмма с распадом тетракритической точки [уравнение (11) имеет два положительных корня]

 $Cu_{1-X}Ni_{X}Cr_{2}O_{4}$ [44], а производные от неё «дочерние» диаграммы — в твёрдых растворах $Fe^{2+}Fe_{x}^{3+}Cr_{2-x}O_{4}$ [50], $Fe_{1+x}V_{2-x}O_{4}$ [51], $MnTi_{2-x}V_{x}O_{4}$ [52].

Дальнейшее развитие развиваемой теории будет связано с рассмотрением и анализом известного экспериментального материала по фазовым равновесиям, теоретическим исследованием распада мультикритических точек фазовых диаграмм, отвечающих термодинамическим феноменологическим потенциалам с другими группами симметрии.

Литература

- [1] Гиббс Дж. В. Термодинамика. М.: Наука, 1982. 84с.
- [2] Ландау Л.Д. Собрание трудов. М.: Наука, 1969. Т.1. С.234–252.
- [3] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. 584с.
- [4] Русанов А.И. Термодинамические основы механохимии // Журнал общей химии. 2000. Т.70, № 3. С.353–382.
- [5] Таланов В.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1997. №5. С.191–194.
- [6] Таланов В.М., Федий В.С. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1998. Т.41, вып. 1. С.31– 36.
- [7] Таланов В.М. // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 1998. №2. С.41–55.
- [8] Гринфельд М.А. Методы механики сплошных сред в теории фазовых превращений. М.: Наука, 1990. 312с.
- [9] Русанов А.И. Термодинамические основы механохимии. СПб: Наука, 2006. 221с.

- [10] Гусаров В.В. Системно-операциональный подход к построению аксиоматики феноменологической равновесной термодинамики // Изв. вузов. Физика. — 1990. — Т.33, №11. — С.125.
- [11] Гусаров В.В. Статика и динамика поликристаллических систем на основе тугоплавких оксидов. Автореф. дисс. ... д.х.н. СПб, 1996. 44 с.
- [12] Гусаров В.В. Термодинамика систем сопряженных и пространственно разделенных регулярных фаз переменного состава // Тезисы докладов VI Всесоюзного совещания по изоморфизму. Звенигород, АН СССР. – 1988. – С.64.
- [13] Defay R. Etude Termodynamigue de la Tension Superficielle. Paris. 1934.
- [14] Defay R., Prigogine I. Tension superficielle et adsorption. Liege: Editions Desoer, 1951. 295 p.
- [15] Sanfeld A. Introduction to the Thermodynamics of Charged and Polarized Layers. London: Wiley, 1968. 258p.
- [16] Sanfeld A. Ordering Induced by Chemical, Thermal and Mechanical Constraints at Solid Interfaces // Pure and Appl. Chem. – 1984. – V.56, №12. – P.1727–1738.
- [17] Sanfeld A., Steichen A. Surface stress of isotropic solids under irreversible conditions // Comptes Rendus Chimie. – 2003. – V.6, №7. – P.677–682.
- [18] Новоселов А.Р. Точечный контакт и линейные границы раздела как неавтономные фазы, их роль в процессах смачивания и гетерогенной конденсации // Журнал физической химии. — 1991. — Т.65, Вып.2. — С.459–463.
- [19] Chivilikhin S.A., Gusarov V.V., Popov I.Yu. Flows in nanostructures: hybrid classical-quantum models // Наносистемы: Физика, Химия, Математика. 2012. Т.3, №1. С.7–26.
- [20] Ломанова Н.А., Гусаров В.В. О предельной толщине перовскитоподобного блока в фазах Ауривиллиуса в системе Bi2O3-Fe2O3-TiO2 // Наносистемы: физика, химия, математика. — 2011. — Т.2, №3. — С.93-101.
- [21] Chivilikhin S.A., Popov I.Yu., Gusarov V.V. Planar flows in nanoscale regions // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2011. – №2. – С.49–52.
- [22] Красилин А.А., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Влияние строения исходной композиции на формирование нанотубулярного гидросиликата магния // Неорганические материалы. — 2011. — Т.47, №10. — С.1222–1226.
- [23] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Особенности процесса фазообразования в нанокомпозитах // Журнал общей химии. 2010. Т.80, №3. С.359–364.
- [24] Попов И.Ю., Родыгина О.А., Чивилихин С.А., Гусаров В.В. Солитон в стенке нанотрубки и стоксово течение в ней // Письма в Журнал технической физики. 2010. Т.36, вып.18. С.48–54.
- [25] Чивилихин С.А., Попов И.Ю., Гусаров В.В. Динамика скручивания нанотрубок в вязкой жидкости // Доклады Академии наук. 2007. Т.412, №2. С.201–203.
- [26] Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н., Семенова О.Е., Дроздова И.А., Повинич В.Ф. и Гусаров В.В. Гидротермальный синтез нанотубулярных Mg-Fe-гидросиликатов // Журнал неорганической химии. — 2007. — Т.52, №3. — С.388–394.
- [27] Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н., Полеготченкова Ю.В., Повинич В.Ф., Гусаров В.В. Образование нанотрубчатых гидросиликатов системы Mg3Si2O5(OH)4–Ni3Si2O5(OH)4 при повышенных температурах и давлениях // Неорган. матер. 2005. T.41, №7. C.849–855.
- [28] Gusarov V.V., Popov I.Yu. Flows in two-dimensional nonautonomous phases in polycrystalline systems // Nuovo Cim. D. – 1996. – V.18D, №7. – P.1834–1840.
- [29] Гусаров В.В., Попов И.Ю., Гугель Ю.В. Трансформационно-транспортные процессы формирования динамических структур в 2-мерных неавтономных фазах при термомеханической обработке оксидных и поликристаллических систем // Журн. прикл. химии. — 1994. — Т.67, №7. — С.1116–1120.
- [30] Гусаров В.В., Суворов С.А. Толщина 2-мерных неавтономных фаз в локально-равновесных поликристаллических системах на основе одной объемной фазы // Журн. прикл. химии. 1993. Т.66, №7. С.1529–1534.
- [31] Гусаров В.В., Суворов С.А. Температура плавления локально-равновесных поверхностных фаз в поликристаллических системах на основе одной объемной фазы // Журн. прикл. химии. — 1990. — Т.63, №8. — С.1689–1694.
- [32] Липко С.В. Неавтономные фазы на поверхности минеральных и неорганических кристаллов и их роль в концентрировании элементов-примесей. Автореферат дисс. ... к.х.н., Иркутск. 2010. 18с.
- [33] Нейман А.Я., Пестерава Н.Н., Ципис Е.В. Поверхностная диффузия, миграция и сопряженные процессы на гетерофазных границах MeWO4|WO3 (Me=Cu, Sr, Ba)// Электрохимия. 2007. Т.43, №4. С.1-10.

Феноменологическая теория распада тетракритической точки фазовой диаграммы 133

- [34] Таусон В.Л., Бабкин Д.Н, Липко С.В., Кравцова Р.Г., Гребенщикова В.И., Лустенберг Э.Е. Неавтономная нанофаза на поверхности гидротермального пирита и ее геохимическое значение // Доклады Академии Наук. – 2008. – Т.423, №6. – С.801–806.
- [35] Гусаров В.В., Егоров Ф.К., Екимов С.П., Суворов С.А. Мессбауэровское исследование кинетики образования пленочных состояний при взаимодействии оксидов магния и железа // Журнал физической химии. – 1987. – Т. 61, №6. – С.1652–1654.
- [36] Gusarov V.V. The thermal effect of melting in polycrystalline systems // Thermochim. Acta. 1995. V.256, №2. - P.467-472.
- [37] Гуфан Ю. М., Сахненко В.П. Термодинамическое описание кристаллов при фазовых переходах второго рода вблизи N-фазных точек // ЖЭТФ. 1975. Т.69. С.1428–1438.
- [38] Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982.– 304с.
- [39] Toledano J.-C., Toledano P. The Landau Theory of Phase Transitions. World Scientific, 1987. 451p.
- [40] Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М.: Наука, 1984. 248с.
- [41] Сахненко В.П., Таланов В.М. Деформационные фазовые переходы в кристаллах кубических классов. Деформация растяжения // ФТТ. – 1979. – Т.21, №8. – С.2435–2444.
- [42] Kose K., Iida S. Interacting phase transitions in Fe_{1+x}Cr_{2-x}O₄ (0≤ x ≤0.4) // J. Appl. Phys. 1984. V.55, N₂6. P.2321–2323.
- [43] Wold A., Arnott R.J., Whipple E., Goodenouph J.B. Crystallographic Transitions in Several Chromium Spinel Systems // J. Appl. Phys. – 1963. – V.34, №4 (part 2). – P.1085–1086.
- [44] Kino Y., Miyahara S. Crystal Deformation of Copper and Nickel Chromite System // J. Phys. Soc. Japan. 1966. V.21. P.2732.
- [45] McGuire T.R., Greenwald S.W. Solid State Physics in Electronics and Telecommunications.V3. Magnetic and Optic Properties. N.Y.: 1960. P.50.
- [46] Matsubara T., Yoshimitsu K. Phenomenological Theory of Successive Phase Transitions in Mixed Perovskite-Type Oxides // Progr. Theor. Phys. – 1980. – V.64. №2. – P.380–395.
- [47] Тестарди Л., Вегер М., Гольцберг И. Сверхпроводящие соединения со структурой β-вольфрама. М.: Мир, 1977. – 435с.
- [48] Гуфан, А.Ю. Полносимметричный параметр порядка в феноменологической теории фазовых переходов. Сегнетоэластики // ЖЭТФ. 2007 Т.132, №1(7). С.138–149.
- [49] Гуфан А.Ю. Феноменологическая теория фазовых переходов с учетом изменения полносимметричной компоненты плотности вероятности распределения заряда. Диссертация на соискание учёной степени кандидата физ.-мат. наук. Ростов-на-Дону. 2005. 142с.
- [50] Levinstein H.J., Robbins M., Capio C. A Crystallographic Study of The System $FeCr_2O_4$ - $Fe_3O_4(Fe^{2+}Fe_x^{3+}Cr_{2-x}O_4)$ // Mat. Res. Bull. 1972. V.7. P.27–34.
- [51] Riedel E., Kahler J., Pfeil N. // Z. Naturforsch. 1989. V.44b. P.1427-1437.
- [52] Sonehara T., Kato K., Osaka K., Takata M., Katsufuji T. Transport, magnetic, and structural properties of spinel MnTi₂O₄ and the effect of V doping // Phys. Rev. – 2006. – B74. – P.104424-1-104424-7.

THE PHENOMENOLOGICAL THEORY OF THE COLLAPSE TETRACRITICAL POINT OF THE PHASE DIAGRAM

A.A. Mukovnin, V.M. Talanov

In the framework of the phenomenological theory of phase transitions for the thermodynamic potential invariant under a group of transformations C_{3V} (3m), the results of the analysis of the collapse of the multicritical point. The conditions of the decay of multicritical point are obtained, possible types of "derivative" phase diagrams are listed. As an illustration, we present some calculated phase diagrams. These results are consistent with experimental data. **Keywords**: phase transitions, phase diagrams, the multicritical point, non-autonomous phase, non-autonomous state of matter, nanostructures.

A.A. Mukovnin – The South-Russia State Technical University, Novocherkassk, Russia, Senior Engineer of laboratory "Design of New Materials", forever_young@inbox.ru

V.M. Talanov – The South-Russia State Technical University, Novocherkassk, Russia, Head of Department of General and Inorganic Chemistry, Doctor of Chemistry, Professor, valtalanov@mail.ru
ИНФОРМАЦИЯ И ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Требования к оформлению статей для журнала «Наносистемы: физика, химия, математика»

Журнал принимает к публикации исследовательские и обзорные статьи, а также краткие научные сообщения, нигде ранее не опубликованные и не принятые к изданию в других журналах. Статьи могут быть предоставлены на русском или английском языке. Все статьи рецензируются, после чего при необходимости возвращаются автору на доработку. Плата за публикацию рукописей не взимается.

Предоставляемые материалы

- 1. Файл статьи на русском или английском языке, содержащий индекс УДК, название статьи, инициалы и фамилии авторов, полные названия мест работы, электронный адрес, аннотацию, ключевые слова, индекс PACS (рекомендовано), текст статьи, список литературы.
- 2. Файлы с иллюстрациями, файлы с таблицами.
- **3.** Файл Summary на английском языке, содержащий название статьи, фамилии и инициалы авторов, названия мест работы, адреса электронной почты, аннотацию статьи, ключевые слова, а также подробную информацию об авторах: Ф.И.О. полностью, место работы, должность, ученая степень, ученое звание.
- 4. Сопроводительное письмо (для русскоязычных авторов), содержащее на русском языке информацию о статье (название статьи, индекс УДК, ключевые слова, аннотацию, список литературы) и о всех авторах (фамилии, имена, отчества, полное название мест работы, почтовый адрес с индексом, номер контактного телефона с кодом города, электронный адрес).
- 5. Экспертное заключение о возможности опубликования статьи в открытой печати (для авторов из России).

Авторские материалы могут быть переданы в редакцию на любом электронном носителе, присланы на электронные адреса <u>nanojournal.ifmo@gmail.com;</u> <u>popov@mail.ifmo.ru</u> или представить через электронный сайт журнала http://nanojournal.ifmo.ru

Требования к оформлению текста

Статьи принимаются в формате LaTeX (предпочтительно) или MS Word.

Рекомендованный объем кратких сообщений 4-6 станиц, исследовательских статей 6-15 страниц, обзоров до 30 страниц.

Формат страницы – А4, поля страницы: правое - 2 см, остальные - 2,5 см. Шрифт – Times New Roman, размер шрифта – 12 рt, межстрочный интервал – 1. Абзацный отступ – 1,5 см. Название статьи печатается заглавными буквами, размер шрифта 16 pt, полужирный, выравнивается по центру. Инициалы и фамилии авторов печатаются шрифтом 12 pt, обычный, выравнивается по центру. Название организации и электронный адрес печатается шрифтом 12 pt, обычный, выравнивается по центру. Аннотация печатается шрифтом 10 pt, обычный, выравнивается по ширине. Объем не

должен превышать 150 слов. Ключевые слова печатаются шрифтом 10 pt, обычный, выравнивается по ширине. Названия разделов печатаются шрифтом Times New Roman, 12 pt, полужирный, межстрочный интервал - 1, выравнивается по левому краю, отделяется от предыдущего раздела полуторной пустой строкой. Название подразделов печатаются шрифтом Times New Roman, 12 pt, полужирный, межстрочный интервал - 1, выравнивается по левому краю, отделяется от предыдущего подразделов печатаются шрифтом Times New Roman, 12 pt, полужирный, межстрочный интервал - 1, выравнивается по левому краю, отделяется от предыдущего подраздела пустой строкой. Подписи к рисункам печатаются шрифтом 10 pt, обычный, без абзацного отступа, выравнивается по ширине.

Оформление статьи в LaTeX

При подготовке статьи в LaTeX, пожалуйста, включайте в предоставляемые материалы как исходный текст LaTeX, так и откомпилированный PDF файл. Вы можете использовать любые пакеты LaTeX, которые входят в стандартные дистрибутивы. Если вы вынуждены использовать специфический пакет, вы должны приложить все необходимые для компиляции файлы. Определенные вами макросы не должны переопределять уже существующие.

Для включения рисунков в текст используйте стандартные команды, например, \includegraphics, или создавайте рисунки с помощью команд LaTeX. Обратите внимание, что использование команд PostScript для создания специальных эффектов непосредственно в тексте статьи запрещено.

Для набора выделенных формул используйте окружение equation.

Для ускорения процесса подготовки вашей статьи, подготовленной в LaTeX, вы можете использовать созданный нами класс nsart.cls (который можно запросить в редакции или скачать с сайта журнала <u>http://nanojournal.ifmo.ru/</u>).

Оформление статьи в MS Word

При оформлении статьи в MS Word формулы набираются в редакторе Math Туре. Функции и символы химических элементов набираются шрифтом Times New Roman, прямой; переменные Times New Roman, наклонный; греческие буквы - Symbol, прямой; символы - Symbol, прямой; матрицы-вектора - Times New Roman, прямой, полужирный; числа - Times New Roman, прямой. Размеры: обычный – 14 pt, крупный индекс – 10 pt, мелкий индекс – 8 pt, крупный символ – 16 pt, мелкий символ – 12 pt. Нумерацию формул и ссылки на литературу желательно делать вручную.

Требования к иллюстрациям

Иллюстрации предоставляются отдельными файлами. Предпочтительнее использовать векторные форматы файлов (eps, ps). Если же используются растровые форматы файлов (bmp, jpeg, png), то разрешение файлов должно быть не менее 300 dpi. Иллюстрации должны быть контрастны, так как в печатной версии все иллюстрации будут черно-белыми. В электронной версии журнала сохраняются цветные иллюстрации.

Требования к названиям файлов

В названиях файлов используйте английский алфавит. Старайтесь выбирать названия файлов иллюстраций согласно их номерам в статье, например: figl.eps и т.п.

Требование к оформлению библиографии/списка литературы

Ссылки на список литературы даются только в тексте статьи цифрами в квадратных скобках (в LaTeX необходимо использовать автоматическую нумерацию с помощью команды \cite{...}).

Список литературы оформляется по следующему образцу:

- [1] Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название книги. СПб.: Наука, 2000. 281 с.
- [2] Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название статьи // Название журнала. 2000. Т. 1, № 5. С. 17-23.
- [3] Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название доклада // Сборник трудов конференции «Название конференции», место и дата проведения. С. 17-23.
- [4] Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название статьи. 2010. URL/arXiv: http://books.ifmo.ru/ntv.
- [5] Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название патента // Патент РФ № 11111. 2010. Бюл. № 33. — 5 с.
- [6] Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название диссертации // Дис. докт. физ.-мат. наук. СПб., 2000. 105 с.

SUMMARIES

HAMILTONIAN WITH ZERO-RANGE POTENTIALS HAVING INFINITE NUMBER OF EIGENVALUES

A.A.Boitsev, I.Yu.Popov, O.V.Sokolov

Infinite chain of zero-range potentials having the Hamiltonian with infinite number of eigenvalues below the continuous spectrum is constructed. The model is based on the theory of self-adjoint extensions of symmetric operators.

Keywords: operator extensions theory, singular perturbation, point spectrum.

National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, St. Petersburg, Russia, popov1955@gmail.com

A.A.Boitsev – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, student

I.Yu.Popov – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, professor, D.Sc., popov1955@gmail.com

O.V.Sokolov – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, student

INVESTIGATION OF NANOINHOMOGENEITIES IN SCATTERING AND ABSORBING MEDIA

D.N. Vavulin, A.V. Alfimov, O.V. Andreeva, E.M. Aryslanova, A.V. Panteleev, S.A. Chivilikhin

In this paper, we propose an original method for determining the size of nanoscale inhomogeneities in scattering and absorbing medium by comparing the theoretical and experimental dependences of the transmission medium on the wavelength of light. The method was tested on a sample of nanoporous glasses and gave satisfactory results. The numerical simulations of light propagation process were also carried out using software package CST Microwave Studio.

Keywords: Rayleigh scattering, nanoscale inhomogeneities, nanoporous glass, the diffusion of radiation.

Dmitrii Vavulin – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, student, bachelor, dima-vavulin@mail.ru

Anton Alfimov – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, student, bachelor,

Alfimov.anton@gmail.com

Olga Andreeva – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, associate professor, PhD, senior scientist, olga_andreeva@mail.ru

Elizabeth Aryslanova – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, student, bachelor, Elizabeth.aryslanova@gmail.com

Andrey Panteleev – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, student, bachelor, pantandrej@yandex.ru

Sergey Chivilikhin – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, associate professor, PhD, senior scientist, sergey.chivilikhin@gmail.com

THE SMALL NANOLAYER'S OSCILLATIONS AT THE FIRST STEPS OF CURVING NANOROLL

I.F. Melikhov, S.A. Chivilikhin

The article deals with one-dimension model of nanolayer dynamics. Nanolayer is assumed to be infinitive and put into viscous fluid. The model takes into account van der Waals force between the nanolayer and the substrate, forces of internal layer's stress, fluids forces and collision with fluids' molecules. The layer's oscillations were studied, and analytical expression for layer's deformation at arbitrary time was found. Also the computer modeling was done and the estimation on the time of layer's separation was given.

Keywords: nanoroll curving, Stokes flow, Fourier transform, computer modeling.

Ivan Melikhov – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, student, ivan.melikhov@gmail.com

Sergey Chivilikhin – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, associate professor, PhD, senior scientist, sergey.chivilikhin@gmail.com

LINEAR OPTICAL QUANTUM COMPUTING

G.P. Miroshnichenko

A review of the last decade works is given. It concerns the following subjects: the development of the protocol of linear optical quantum computing, experimental demonstration of the operation of the individual components, suggestions on improvement of optical architecture for the protocol, originally introduced in 2001, and the estimation of its resiliency.

Keywords: quantum computer, optical quantum computing.

G.P. Miroshnichenko – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, Professor, Doctor of Science, gpmirosh@gmail.com

RELAXATION OF SMALL PERTURBATIONS OF HIGHVISCOUS LIQUIDS PLANAR SURFACE

S.A. Chivilikhin

The relaxation of small local perturbation of highviscous liquids of infinite depth planar surface due to gravitation and capillary forces. The analytical solution was obtained and qualitative features were discovered.

Keywords: quasisteady-state Stokes approximation, free surface, linear approximation, relaxation of perturbation.

Sergey Chivilikhin – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, associate professor, PhD, senior scientist, sergey.chivilikhin@gmail.com

DIFFERENCES IN PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF VANADIUM OXIDE NANOMATERIALS SYNTHESIZED BY HYDROTHERMAL AND MICROWAVE-HYDROTHERMAL METHODS

S.V. Balakhonov, V.K. Ivanov, A.E. Barantchikov, B.R. Churagulov

An influence of heating mode of a reaction system on phase composition and morphology of products during hydrothermal and microwave-hydrothermal synthesis of vanadium oxide nanomaterials is presented at the current work. The common hydrothermal treatment of $V_2O_5 \cdot nH_2O$ xerogel is proved to give rise one-dimensional V_3O_7 and V_6O_{13} phases. On the other hand, microwave-hydrothermal treatment of the same precursor leads to xerogel crystal structure distortion and to possible formation of superstructure.

Keywords: hydrothermal synthesis, microwave-hydrothermal synthesis, vanadium oxides.

S.V. Balakhonov - Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia,

balakhonov@inorg.chem.msu.ru, sergey.balakhonov@gmail.com

V.K. Ivanov – Lomonosov Moscow State University, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Science, Moscow, Russia, van@igic.ras.ru

A.E. Barantchikov – Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Science, Moscow, Russia, a.baranchikov@yandex.ru

B.R. Churagulov – Lomonosov Moscow State University, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Science, Moscow, Russia, churagulov@inorg.chem.msu.ru

FEATURES OF PHASE FORMATION IN THE ZRO₂-TIO₂ SYSTEM UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS.

A. K. Vasilevskaya, O.V. Almjasheva

Influence of chemical prehistory of the precursors on chemical reactions in the ZrO_2 -TiO₂ system under hydrothermal conditions was investigated. The possibility of formation phases with fluorite-like structure (Zr,Ti)₂O₄ at temperature 240°C is shown, it being process of nucleation on stage of coprecipitation of hydroxides is crucial.

Keywords: nanoparticles, nanocomposites, structural transformations, ZrO₂, TiO₂, hydrothermal synthesis.

Anastasiya Vasilevskaya – Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia, postgraduate, a.k.vasilevskaya@gmail.com

Oksana Almjasheva – Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia, Senior Researcher, Ph.D. in Chemistry, almjasheva@mail.ru

SYMBOLICAL DESCRIPTION OF STRUCTURAL TYPES OF CRYSTALS

V.V. Ivanov, V.M. Talanov, V.V. Gusarov

The brief review of research papers about crystal chemical peculiarities of the substances building and describing methods of the structural crystal types has been presented. The universal system of the symbol description of the crystal structural types and modular structures by structural codes has been moved. The descriptions of geometry and topology of the base module of the structural type are the main part of the structural code. Structural codes are intended for identification of the structures by using of relevant net of the genetic correlations between its, clarification the new correlations and novel module for modular design, for receiving and description of the corresponding modular structures.

Keywords: the base structural module, the crystal structural type, modular structures, the crystal structural codes, non-autonomous phases.

V.V. Ivanov – South Russian State Technical University (Novocherkassk Polytechnic Institute), Novocherkassk, Russia, PhD, Docent.

V.M. Talanov – South Russian State Technical University (Novocherkassk Polytechnic Institute), Novocherkassk, Russia, Head of the Department of All and Inorganic Chemistry, Doctor of Sciences, Professor, valtalanov@mail.ru

V.V. Gusarov – Ioffe Physical Technical Institute, Saint Petersburg, Russia and Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, Russia, Head of the Department of Physical Chemistry, Doctor of Sciences, Professor, victor.v.gusarov@gmail.com

MORPHOLOGY AND DIMENSIONAL PARAMETERS OF BOEHMITE NANOCRYSTALS OBTAINED UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

S.A. Kirillova, A.V. Smirnov, B.A. Fedorov, A.A. Krasilin A.N. Bugrov, K.G. Gareev, I.E. Gracheva, V.I. Almjashev

The complex physicochemical investigation of the morphological parameters of boehmite nanoparticles and their agglomerates has been carried out. It is shown that a complex approach to the nanoparticle analysis can resolve the contradictions and to increase the reliability of measurement results. The possibilities of the method of small-angle X-ray scattering for the characterization of nanoparticle with isometric shape have been demonstrated. The features of the dynamic light scattering method in the analysis of lamellar nanoparticles agglomerates are considered.

Summaries

Keywords: boehmite, nanoparticles, hydrothermal synthesis, particle morphology, particle size, size distribution, agglomerates, atomic force microscopy, scanning electron microscopy, dynamic light scattering, X-ray diffractometry, small-angle X-ray scattering, adsorption-desorption gas analysis (BET method).

Svetlana Kirillova – Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, Russia, assistant, refractory-sveta@mail.ru

Alexander Smirnov – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, Associate Professor of Physics Department, Ph.D., smirnav@phd.ifmo.ru

Boris Fedorov – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, Professor of Physics Department, Ph.D., borfedorov@rambler.ru

Andrey Krasilin – Ioffe Physical-Technical Institute RAS, Saint Petersburg, Russia, postgraduate, ikrasilin@gmail.com

Alexander Bugrov – Institute of Macromolecular Compounds, Saint Petersburg, Russia, postgraduate, bugrov.an@mail.ru

Kamil Gareev – Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, Russia, postgraduate, kggareev@yandex.ru

Irina Gracheva – Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, Russia, Associate professor, PhD, iegrachova@mail.ru

Vyacheslav Almjashev – Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, Russia, assistant, vac@mail.ru

FORMATION OF IRON-MAGNESIUM NANOPARTICLES UNDER DEHYDRATION OF COPRECIPITATED MAGNESIUM AND IRON HYDROXIDES

A. A. Komlev, S. Ilhan

Formation mechanism of oxidic nanoparticles under dehydration of coprecipitated magnesium and iron hydroxides was studied. It was shown that magnesium-iron spinel starts to form at $T=400^{\circ}C$ and P=500 atm. Depending on the phase formation size of spinel nanoparticles crystallites varies in range 4090 nm.

Keywords: hydrothermal synthesis, spinel, magnesium and iron layered double hydroxides, nanoparticles, non-autonomous phase, non-autonomous state of matter, X-ray analysis.

A. A. Komlev – Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia, brain86@bk.ru

S. Ilhan – Metallurgical and Materials Engineering Department, Engineering Faculty, Istanbul University, Istanbul, Turkey, ilhans@istanbul.edu.tr

THE PHENOMENOLOGICAL THEORY OF THE COLLAPSE TETRACRITICAL POINT OF THE PHASE DIAGRAM

A.A. Mukovnin, V.M. Talanov

In the framework of the phenomenological theory of phase transitions for the thermodynamic potential invariant under a group of transformations C_{3V} (3m), the results of the analysis of the collapse of the multicritical point. The conditions of the decay of multicritical point are obtained, possible types of "derivative" phase diagrams are listed. As an illustration, we present some calculated phase diagrams. These results are consistent with experimental data.

Keywords: phase transitions, phase diagrams, the multicritical point, non-autonomous phase, non-autonomous state of matter, nanostructures.

A.A. Mukovnin – The South-Russia State Technical University, Novocherkassk, Russia, Senior Engineer of laboratory "Design of New Materials", orever_young@inbox.ru

V.M. Talanov – The South-Russia State Technical University, Novocherkassk, Russia, Head of Department of General and Inorganic Chemistry, Doctor of Chemistry, Professor, valtalanov@mail.ru



Редакция журнала «Наносистемы: физика, химия, математика» с прискорбием извещает о трагической гибели во время тренировки по виндсерфингу в Финском заливе сотрудника редакции и одного из создателей журнала Попова Сергея Игоревича, талантливого молодого ученого, прекрасного, доброго и веселого человека. Память о нем навсегда останется в наших сердцах.



НАНОСИСТЕМЫ: ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА

Журнал зарегистрирован

Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (свидетельство ПИ № ФС 77 - 49048 от 22.03.2012 г.) ISSN 2220-8054

Учредитель: федеральное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики»

Издатель: федеральное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики»

Отпечатано в учреждении «Университетские телекоммуникации» Адрес: 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

Подписка на журнал НФХМ

На 2013 год подписка осуществляется через ОАО Агентство «Роспечать» Подписной индекс 57385 в каталоге «Издания органов научно-технической информации»