

Министерство образования и науки Российской Федерации
Санкт-Петербургский национальный исследовательский
университет информационных технологий, механики и оптики

НАНОСИСТЕМЫ:

ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА

2012, том 3, № 6

Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics

2012, volume 3(6)



NANOSYSTEMS:

PHYSICS, CHEMISTRY, MATHEMATICS

EDITORIAL COUNCIL

Corresponding member of RAS V.N. Vasiliev (*St. Petersburg*),
Academician A.I. Rusanov (*St. Petersburg*),
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 (*Odessa*); O.V. Al'myasheva (*St. Petersburg*); V.G. Bepalov (*St. Petersburg*); A. Chatterjee (*Hyderabad, India*), S.A. Chivilikhin (*St. Petersburg*); A.V. Chizhov (*Dubna*); A.L. Ivanovskii (*Ekaterinburg*); Jónsson H. (*Iceland*); A.A. Kiselev (*Wisconsin*); Yu.S. Kivshar (*Australia*); S.A. Kozlov (*St. Petersburg*); Yu.B. Kudasov (*Sarov*); P.A. Kurasov (*Sweden*); 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

МАТЕМАТИКА / MATHEMATICS

В.Д. Лукьянов

О построении интерполяционно-аппроксимационного многочлена

V. D. Lukyanov

On the issue of interpolation approximation polynomial construction

5

Ю.Х. Эшкабилов

О бесконечности числа отрицательных собственных значений

модели Фридрикса

Yu.Kh. Eshkabilov

On infinite number of negative eigenvalues of the Friedrichs model

16

ФИЗИКА / PHYSICS

О. В. Андреева, С. А. Диденко, О.В. Бандюк, А.В. Обрезков

Исследование процесса обесцвечивания нанокompозита «Диффен»

при использовании светодиодных источников излучения

O.V. Andreeva, S.A. Didenko, O.V. Bandyuk, A.V. Obrezkov

Bleaching process of Difphen nanocomposite studied with the use of LED light sources

25

М.М. Афанасова, В.А. Степанов, М.А. Коржавчиков.

Исследование электрон-фононного взаимодействия в структурах

InAs/AlSb в режиме квантующих магнитных полей

M.M. Afanasova, V.A. Stepanov, M.A. Korgavchikov

Investigation of the electron-phonon interaction in structures InAs/AlSb

in quantization magnetic fields regime

36

А.М. Башаров

О стохастическом обосновании описания кинетики наночастиц

дифференциальными уравнениями с дробными производными

A.M. Basharov

The Stochastic foundation of the nanoparticle kinetic description by differential

equations with fractional derivatives

47

В.Е. Зализняк

Межатомное взаимодействие в металлах имеющих

объёмно-центрированную кубическую решётку

V.E. Zalizniak

Interatomic interaction in bcc metals

64

И.К. Петрушенко, Н.А. Иванов

Адиабатические и вертикальные потенциалы ионизации одностенных

углеродных нанотрубок

I.K. Petrushenko, N.A. Ivanov

Adiabatic and vertical ionization potentials of single-wall carbon nanotubes

70

ХИМИЯ / CHEMISTRY

О.В. Альмяшева, А.Ю. Постнов, Н.В. Мальцева, Е.А. Власов

Термостабильный катализатор окисления водорода на основе

нанокompозита $ZrO_2-Al_2O_3$

O.V. Almjashева, A.Yu. Postnov, N.V. Maltseva, E.A. Vlasov

Thermostable catalysts for oxidation of hydrogen based on $ZrO_2-Al_2O_3$ nanocomposite

75

<p>Е.А. Грузинская, В.А. Кескинов, М.В. Кескинова, К.Н. Семенов, Н.А. Чарыков Фуллереновая сажа электродугового синтеза E.A. Gruziskaya, V.A. Keskinov, M.V. Keskinova, K.N. Semenov, N.A. Charykov Fullerene soot, produced by electric arch</p>	83
<p>М.А. Джафаров, Э.Ф. Насиров Наноструктурированные материалы на основе сульфида кадмия M.A. Jafarov, E.F. Nasirov Nanostructured materials on the basis of cadmium sulfide</p>	91
<p>С.А. Кириллова, В.И. Альмяшев Формирование сложноорганизованных наноструктур на основе системы $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ S.A. Kirillova, V.I. Almjashhev Formation of the Complexly organized nanostructures based on the $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ system</p>	98
<p>А.А. Комлев, А.С. Семенова Магнитные характеристики MgFe_2O_4-содержащих нанопорошков, полученных гидротермальным методом A.A. Komlev, A.S. Semenova Magnetic Characteristics of MgFe_2O_4-containing nanopowders prepared by the hydrothermal method</p>	105
<p>Н.А. Ломанова, В.В. Гусаров Импедансная спектроскопия поликристаллических материалов на основе фаз Ауривиллиуса системы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-BiFeO}_3$ N.A. Lomanova, V.V. Gusarov Impedance spectroscopy of polycrystalline materials based on the Aurivillius phase system $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-BiFeO}_3$</p>	112
<p>А.В. Пантелеев Д.Н. Вавулин, А.В. Альфимов, О.В. Андреева, Е.М. Арысланова, С.А. Чивилихин Исследование химического синтеза наночастиц золота и сопровождающих его цветовых превращений A.V. Panteleev, D.N. Vavulin, A.V. Alfimov, E.M. Aryslanova, O.V. Andreeva, S.A. Chivilikhin Research of chemical synthesis of nanoparticles of gold and color transformations accompanying it</p>	123
<p>А.М.Прудников, А.И.Линник, Р.В.Шалаев, В.В.Румянцев, А.О. Кучерик, А.П.Алоджанц, С.М. Аракелян Особенности формирования и модификация наноструктурных пленок нитрида углерода A.M.Prudnikov, A.I.Linnik, R.V.Shalaev, V.V.Rumyantsev, A.O. Kucherik, A.P. Alodjants, S.M. Arakelian The features of formation and modification of nanostructured films of carbon nitride</p>	134
<p>К.Н. Семенов, Н.А. Чарыков, А.Е. Пронских, В.А. Кескинов Фуллеренол-70-d: синтез, идентификация, политермическая растворимость и плотность водных растворов K.N. Semenov, N.A. Charykov, A.E. Pronskih, V.A. Keskinov Fullerenol-70-d: synthesis, identification, polythermal solubility and density of water solutions</p>	146
<p>Summaries</p>	157

О ПОСТРОЕНИИ ИНТЕРПОЛЯЦИОННО-АППРОКСИМАЦИОННОГО МНОГОЧЛЕНА

В. Д. Лукьянов

ОАО «Авангард», Санкт-Петербург, Россия

lukyanovvd@rambler.ru

Построен интерполяционно-аппроксимационный многочлен, который решает задачу аппроксимации данных методом наименьших квадратов и значения которого совпадают с заданными значениями в некоторых точках. С помощью интерполяционно-аппроксимационного многочлена решена задача аппроксимации данных пучком кривых, с подбором наилучшим образом общих точек. Приведены примеры нахождения интерполяционно-аппроксимационного многочлена.

Ключевые слова: многочлен, интерполяция, аппроксимация, метод наименьших квадратов, интерполяционно-аппроксимационный многочлен, пучок кривых.

1. Введение

При обработке экспериментальных данных в физических исследованиях возникает задача аналитического восстановления функции по измеренным значениям. Различают два метода решения этой задачи: метод интерполирования и метод аппроксимация данных [1-3].

При интерполировании функции подбирается такой интерполяционный многочлен значения, которого совпадают с заданными значениями функции при некоторых значениях аргумента, которые здесь называют узлами интерполирования. Степень интерполяционного многочлена всегда по крайней мере на единицу меньше количества узлов интерполирования. На практике стараются ограничиться интерполяционными многочленами небольшой степени.

Аппроксимацию функции многочленами используют, если значения функции в узлах аппроксимации известны приближённо или количество известных её значений велико. Здесь, в частности, при одном и том же значении аргумента может быть задано несколько значений функций, что недопустимо в задаче интерполирования.

При аппроксимации функции находят такой многочлен, который имеет значения, с некоторой погрешностью приближающий заданные значения функции. Одним из методов решения задачи аппроксимации является метод наименьших квадратов (МНК) [1-3].

Пусть некоторые значения восстанавливаемой функции известны точно, например, из физических соображений. К восстановлению аналитического представления функции при обработке экспериментальных данных, часть которых известна точно, приходим при рассмотрении, например, краевой задачи. Здесь значения функции при некоторых значениях аргумента заданы до начала решения задачи, или эти значения измеряются со значительно большей точностью, чем при прочих значениях аргумента, где погрешность значительна.

Использование традиционного МНК не решает задачу аппроксимации функции, так, чтобы её значения совпадали с заданными значениями. Эта задача в статье будет решена объединением метода интерполяции и МНК.

2. Смешанная задача аппроксимации и интерполирования функции

2.1. Постановка смешанной задачи аппроксимации и интерполирования функции

Пусть заданы значения функции Y_0, Y_2, \dots, Y_N в $N + 1$ узлах интерполирования a_0, a_1, \dots, a_N и значения функции y_1, \dots, y_M , в M узлах аппроксимации b_1, \dots, b_M . Найдём многочлен $P_S(x)$ степени $S \leq N + M$, который имеет во всех узлах интерполирования заданные значения. Здесь должны быть выполнены равенства $P_S(a_n) = Y_n$ при $n = 0, 1, 2, \dots, N$. Все остальные заданные значения в узлах аппроксимации многочлена должен аппроксимировать МНК.

Многочлен $P = P_S(x)$, который часть данных интерполирует, а часть – аппроксимирует, назовём интерполяционно-аппроксимационным многочленом.

2.2. Построение интерполяционно-аппроксимационного многочлена

2.2.1. Построим интерполяционный многочлен $T_N(x)$ степени не выше N по значениям функции Y_0, Y_2, \dots, Y_N в узлах интерполирования a_0, a_1, \dots, a_N . Эту задачу решает интерполяционный многочлен Лагранжа, который имеет вид [1-3]

$$T_N(x) = \sum_{n=0}^N Y_n \frac{\Omega_n(x)}{\Omega_n(a_n)}, \quad (1)$$

где $\Omega_n(x)$ представляет собой произведение многочленов первой степени вида $\omega_k(x) = x - a_k$ при $k = 0, 1, \dots, N$, кроме $k = n$,

$$\Omega_n(x) = \prod_{k=0, k \neq n}^N \omega_k(x) = \omega_0(x)\omega_1(x) \dots \omega_{n-1}(x)\omega_{n+1}(x) \dots \omega_N(x).$$

Многочлен $T_N(x)$ является искомым интерполяционным многочленом степени не выше чем N . Выполнены равенства $T_N(a_i) = Y_i$ при всех значениях i от 0 до N . Равенство проверяется непосредственным вычислением с учётом того, что $\Omega_k(a_i) = 0$ при всех значениях i от 0 до N и $k \neq i$, так как $\Omega_k(x)$ при $k \neq i$ обязательно содержит сомножитель $\omega_i(x)$, а $\omega_i(a_i) = 0$.

2.2.2. Ищем искомым интерполяционно-аппроксимационным многочлен $P_S(x)$ в виде суммы построенного интерполяционного многочлена $T_N(x)$ и некоторого многочлена $Q_S(x)$ степени $S \leq N + M$

$$P_S(x) = T_N(x) + Q_S(x). \quad (2)$$

При выполнении равенств $P_S(a_n) = Y_n$ имеем $Q_S(a_n) = 0$ при всех значениях n от 0 до N , так как

$$Q_S(a_n) = P_S(a_n) - T_N(a_n) = Y_n - Y_n = 0.$$

Таким образом, все узлы интерполирования a_0, a_1, \dots, a_N являются корнями многочлена $Q_S(x)$, поэтому для этого многочлена имеем следующее представление

$$Q_S(x) = \Omega(x) \sum_{k=1}^K A_k x^{k-1}, \quad (3)$$

где первый сомножитель – это многочлен $\Omega(x) = \prod_{k=0}^N \omega_k(x)$, имеющий степень $N + 1$ и корни во всех узлах интерполирования, а второй сомножитель – это многочлен степени не выше чем $K - 1$, где $K = S - N$, что обеспечивает многочлену $Q_S(x)$ степень $S \leq N + M$.

Коэффициенты второго сомножителя A_1, A_2, \dots, A_K в формуле (3) являются искомыми величинами и вычисляются согласно МНК. Согласно МНК ищем коэффициенты многочлена из требования обеспечения этими величинами минимума функции

$$F(A_1, A_2, \dots, A_K) = \sum_{m=1}^M \delta_m^2(A_1, A_2, \dots, A_K),$$

где $\delta_m(A_1, A_2, \dots, A_K)$ — это отклонение в узле аппроксимации b_m значения многочлена $P_S(b_m)$ от известного значения функции y_m ,

$$\delta_m(A_1, A_2, \dots, A_K) = y_m - P_S(b_m) = y_m - T_N(x) - \Omega(x) \sum_{k=1}^K A_k x^{k-1}.$$

Необходимое условие экстремума функции F — это равенство нулю всех частных производных по переменным A_1, A_2, \dots, A_K .

Имеем при всех натуральных значениях i от единицы до K

$$\frac{\partial F}{\partial A_i} = -2 \sum_{m=1}^M (y_m - T_N(b_m) - \Omega(b_m) \sum_{k=1}^K A_k b_m^{k-1}) \Omega(b_m) b_m^{i-1}.$$

Приравнявая все частные производные к нулю, после преобразований приходим к системе линейных алгебраических уравнений (СЛАУ) для вычисления коэффициентов A_1, A_2, \dots, A_K .

$$\begin{cases} \alpha_{11}A_1 + \alpha_{12}A_2 + \dots + \alpha_{1K}A_K = \beta_1, \\ \alpha_{21}A_1 + \alpha_{22}A_2 + \dots + \alpha_{2K}A_K = \beta_2, \\ \dots \\ \alpha_{K1}A_1 + \alpha_{K2}A_2 + \dots + \alpha_{KK}A_K = \beta_K, \end{cases} \quad (4)$$

где

$$\alpha_{ij} = \sum_{m=1}^M \Omega^2(b_m) b_m^{i+j-2}, \quad \beta_i = \sum_{m=1}^M y_m \Omega(b_m) b_m^i - \sum_{n=0}^N \frac{Y_n}{\Omega_n(a_n)} \sum_{m=1}^M \Omega_n(b_m) \Omega(b_m) b_m^i.$$

Перепишем СЛАУ (4) в матричном виде $\mathbf{A}\mathbf{X} = \mathbf{B}$, где матрицы $\mathbf{A} = [\alpha_{ij}]$, $\mathbf{X} = [A_K, A_{K-1}, \dots, A_1]^T$, $\mathbf{B} = [\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_K]^T$, знак T здесь означает транспонирование матрицы, т.е. матрицы \mathbf{X} и \mathbf{B} — это матрицы-столбцы.

Имеем $\mathbf{X} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{B}$, если матрица \mathbf{A} — неособенная, у которой главный определитель $\Delta = \det \mathbf{A} \neq 0$. Все коэффициенты в представлении (3) найдены, таким образом задача нахождения интерполяционно-аппроксимационного многочлена, заданного в формуле (2), полностью решена.

Отметим, что второй сомножитель в представлении (3) может быть тождественно равным нулю, если дополнительно выполнены равенства $T_N(b_m) = y_m$ при всех m от 1 до M . В этом случае найден многочлен $T_N(x)$, значения которого совпадают в точности с заданными значениями как в узлах интерполирования, так и в узлах аппроксимации функции. Так как все отклонения δ_m в узлах аппроксимации равны нулю, то это обеспечивает требуемый минимум суммы квадратов отклонений. Следовательно, искомая функция, значения которой заданы, совпадает с многочленом $T_N(x)$.

2.1.3. Докажем невырожденность матрицы \mathbf{A} . Непосредственное вычисление главного определителя СЛАУ $\Delta = \det \mathbf{A}$ даёт выражение

$$\Delta = \sum_{m_1=1}^M \sum_{m_2=1}^M \dots \sum_{m_K=1}^M W(b_{m_0}, b_{m_1}, \dots, b_{m_K}) \prod_{i=1}^K \Omega^2(b_{m_i}) b_{m_i}^{i-1}, \quad (5)$$

где $W(b_{m_0}, b_{m_1}, \dots, b_{m_K})$ — определитель Вандермонда,

$$W(b_{m_0}, b_{m_1}, \dots, b_{m_M}) = \prod_{i,j=1, i>j}^M (b_{m_i} - b_{m_j}).$$

Для доказательства того, что определитель Δ отличен от нуля, заметим, что его величина не изменится от перенумерации узлов аппроксимации однако это изменит порядок аргументов в определителе Вандермонда и сомножителей в произведении в представлении (5) для этого определителя. Количество всех таких перенумераций равно количеству всех перестановок из K элементов и равно $K!$. В каждом определителе добъёмся одинакового порядка точек и преобразуем этот определитель к первоначальному определителю Вандермонда W с учётом изменения знака и сомножителей в произведении. Если теперь сложить все эти $K!$ равных по величине определителей, то с одной стороны получим величину $K!\Delta$. А с другой стороны сумму $K!$ слагаемых. После объединения всех кратных сумм в одну кратную, вынесения общего множителя $W(b_{m_0}, b_{m_1}, \dots, b_{m_K}) \prod_{i=1}^K \Omega_{N+1}^2(b_{m_i})$, получится новый множитель, состоящий из $K!$ слагаемых вида $\prod_{i=1}^K b_{m_i}^{i-1}$ с различным порядком сомножителей и соответствующим знаком. Этот множитель по определению определителя K -го порядка равен определителю Вандермонда. Из полученного равенства найдём величину определителя Δ

$$\Delta = \frac{1}{K!} \sum_{m_1=1}^M \sum_{m_2=1}^M \dots \sum_{m_K=1}^M W^2(b_{m_1}, \dots, b_{m_M}) \prod_{i=1}^K \Omega^2(b_{m_i})$$

Определитель Δ представляет сумму квадратов чисел среди которых есть ненулевые, поэтому его величина отлична от нуля.

2.3. Частные случаи построения интерполяционно-аппроксимационных многочленов

2.3.1. Имеем один узел интерполяции a_0 , в котором известно точное значение функции Y_0 , и M узлов аппроксимации b_1, \dots, b_M с известными значениями функции y_1, \dots, y_M . Найдём линейный интерполяционно-аппроксимационный многочлен $P_1(x)$.

Интерполяционный многочлен имеет вид $T_0(x) = Y_0$.

Искомый многочлен ищем в виде

$$P_1(x) = Y_0 + A_1(x - a_0). \quad (6)$$

Формула (6) для многочлена $P_1(x)$ содержит только одну неизвестную величину A_1 , которую определим из условия минимума функции

$$F(A_1) = \sum_{m=1}^M (y_m - Y_0 - A_1(b_m - a_0))^2.$$

Необходимое условие минимума функции $F(A_1)$ приводит к уравнению для определения коэффициента A_1

$$F'(A_1) = -2 \sum_{m=1}^M (y_m - Y_0 - A_1(b_m - a_0))(b_m - a_0) = 0,$$

или $A_1 \sum_{m=1}^M (b_m - a_0)^2 = \sum_{m=1}^M (y_m - Y_0) (b_m - a_0)$, откуда найдем величину

$$A_1 = \frac{\sum_{m=1}^M (y_m - Y_0) (b_m - a_0)}{\sum_{m=1}^M (b_m - a_0)^2}. \quad (7)$$

Пример 1. На рис. 1 показаны экспериментальные результаты, взятые из оригинальной статьи Хаббла [4] и использованные для вычисления постоянной Хаббла. Точками показаны экспериментальные данные: по оси абсцисс отложено расстояние от Земли до звезды, а по оси ординат — радиальная скорость звезды. Штриховая линия — это результат использования стандартного МНК при аппроксимации функцией $V = \alpha D + \beta$, где V — величина скорости звезды относительно Земли, D — расстояние от Земли до звезды. Имеем при этом величину $\beta \neq 0$. Полученный результат противоречит физическому смыслу: при нулевом расстоянии получается ненулевая относительная скорость Земли. Сплошная линия показывает результат использования формулы (7), когда при обработке тех же результатов используется функция $V = \alpha D$, удовлетворяющая условию $V(0) = 0$.

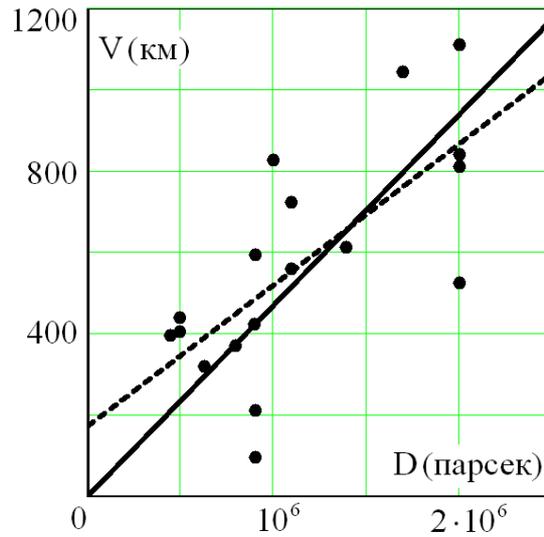


Рис. 1

2.3.2. Имеем два узла интерполяции a_0 и a_1 со значениями Y_0 и Y_1 , узлы аппроксимации b_0, b_1, \dots, b_M с известными значениями функции y_0, y_1, \dots, y_M . Найдем многочлен $P_3(x)$.

Здесь интерполяционный многочлен — линейная функция

$$T_1(x) = Y_0 \frac{x - a_1}{a_0 - a_1} + Y_1 \frac{x - a_0}{a_1 - a_0}.$$

Искомый многочлен ищем в виде

$$P_3(x) = T_1(x) + (A_2 x + A_1) (x - a_0) (x - a_1).$$

Для искомых коэффициентов получим

$$A_1 = \frac{\Delta_1}{\Delta}, \quad A_2 = \frac{\Delta_2}{\Delta}, \quad (8)$$

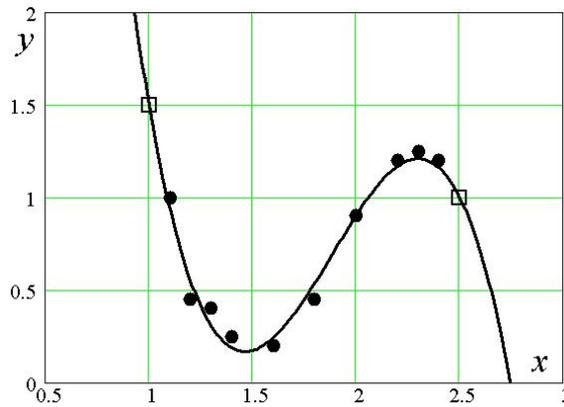


Рис. 2

где

$$\Delta = \frac{1}{2} \sum_{m_1=1}^M \sum_{m_2=1}^M (b_{m_1} - a_0)^2 (b_{m_1} - a_1)^2 (b_{m_2} - a_0)^2 (b_{m_2} - a_1)^2 (b_{m_1} - b_{m_2})^2,$$

$$\Delta_1 = \sum_{m_1=1}^M \sum_{m_2=1}^M b_{m_1} (y_{m_1} - T_1(b_{m_1})) (b_{m_1} - a_0) (b_{m_1} - a_1) (b_{m_2} - a_0)^2 (b_{m_2} - a_1) (b_{m_1} - b_{m_2}),$$

$$\Delta_2 = \sum_{m_1=1}^M \sum_{m_2=1}^M (y_{m_1} - T_1(b_{m_1})) (b_{m_1} - a_0) (b_{m_1} - a_1) (b_{m_2} - a_0)^2 (b_{m_2} - a_1) (b_{m_1} - b_{m_2}).$$

Пример 2. Даны два узла интерполирования $a_0 = 1$, $a_1 = 2,5$ со значениями $Y_0 = 1,5$, $Y_1 = 1,0$. Точки на рис. 2 показывают значения функции в узлах аппроксимации из табл. 1, значения функции в узлах интерполирования показаны квадратиками.

ТАБЛИЦА 1. Данные для аппроксимации функции

b_m	1,1	1,2	1,3	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,3	2,4
y_m	1	0,45	0,4	0,25	0,2	0,45	0,9	1,2	1,25	1,2

Вычисления по формулам (8) дают значения $A_1 = -3.582$, $A_2 = 7.692$. На рис. 2 показан график функции $P_3(x)$.

3. Аппроксимация пучка кривых с общими точками

3.1. Постановка задачи об аппроксимации пучка кривых с общими точками

Применим интерполяционно-аппроксимационные многочлены для решения задачи наилучшего приближения нескольких функциональных зависимостей по методу МНК, при условии, что графики этих многочленов представляют собой пучок кривых, проходящих через несколько общих точек, абсциссы которых известны, а ординаты следует найти из условия наилучшего приближения. Требование совпадения значений всех функциональных зависимостей может вытекать, например, из физического смысла самих функциональных зависимостей.

Имеем задачу: найти R зависимостей, каждая из которых приближает заданное множество данных и проходит через некоторые точки с известными абсциссами. Для r -й зависимости даны узлы аппроксимации $b_1^{(r)}, \dots, b_{M_r}^{(r)}$. Количество и расположение узлов аппроксимации для разных зависимостей могут совпадать, а могут быть и различными. Для r -й функциональной зависимости в узлах аппроксимации известны значения $y_1^{(r)}, \dots, y_{M_r}^{(r)}$.

Заданы узлы совпадения a_0, a_1, \dots, a_N , в которых значения всех R искомым функциональных зависимостей совпадают. Заметим, что некоторые узлы аппроксимации могут совпадать с узлами совпадения. Ординаты точек совпадения неизвестны и подбираются МНК наилучшим образом.

Отметим, что использование МНК для аппроксимации каждой функциональной зависимости по отдельности не обеспечит совпадения значений функций в узлах совпадения.

3.2. Построение интерполяционно-аппроксимационного пучка кривых с нахождением наилучшим образом общих точек

Будем искать для аппроксимации r -й зависимости интерполяционно-аппроксимационный многочлен $P_{S_r}^{(r)}(x)$. Обозначив неизвестные значения функциональных зависимостей в узлах совпадения a_0, a_1, \dots, a_N через Y_0, Y_1, \dots, Y_N , запишем для многочлена $P_{S_r}^{(r)}(x)$ представление (2), с учётом формулы (3)

$$P_{S_r}^{(r)}(x) = T_N(x) + \Omega(x) \sum_{k=1}^{K_r} A_k^{(r)} x^{k-1},$$

где многочлен $T_N(x)$ задан формулой (1), но только значения Y_n здесь неизвестны и будут найдены далее.

Потребуем, согласно МНК, чтобы искомые многочлены обеспечивали минимум следующей функции F , аргументами которой являются коэффициенты многочлена $T_N(x)$ и все коэффициенты $A_k^{(r)}$:

$$F = \frac{1}{R} \sum_{r=1}^R \frac{1}{M_r} \sum_{m=1}^{M_r} (y_m^{(r)} - P_{S_r}^{(r)}(b_m^{(r)}))^2 = \left\langle (y^{(r)} - P_{S_r}^{(r)}(b^{(r)}))^2 \right\rangle. \quad (9)$$

При введении функции F в формуле (9) использованы два вида усреднения. Первый вид усреднения, обозначенный чертой сверху над выражением, означает усреднение в данном случае квадрата отклонений заданных значений от одной функциональной зависимости по всем узлам аппроксимации. Второй вид усреднения, обозначенный скобками $\langle \dots \rangle$ — это усреднение величины, полученной при усреднении первого вида усреднения по всем функциональным зависимостям. Смысл функции F — это среднее значение квадрата отклонения заданных значений функциональной зависимости от значений искомого интерполяционно-аппроксимационного многочлена в узле аппроксимации по всем узлам аппроксимации и по всем функциональным зависимостям. Имеем общее правило восстановления формул вычисления средних значений: для каждой r -й функциональной зависимости

$$\overline{f(\mathbf{B}^{(r)})} = \frac{1}{M_r} \sum_{m=1}^{M_r} f(b_m^{(r)}),$$

усреднение по всем функциональным зависимостям

$$\left\langle \overline{f(\mathbf{B}^{(r)})} \right\rangle = \frac{1}{R} \sum_{r=1}^R \frac{1}{M_r} \sum_{m=1}^{M_r} f(b_m^{(r)}).$$

Аргументами функции F являются искомые значения ординат общих точек функциональных зависимостей Y_1, Y_2, \dots, Y_N и коэффициенты всех многочленов $A_k^{(r)}$ при $r = 1, 2, \dots, R$, а для каждого значения r имеем $k = 1, 2, \dots, K_r$. Всего этих аргументов $N + \sum_{r=1}^R K_r$.

Необходимым условием экстремума функции F является равенство нулю всех частных производных по всем её аргументам.

Для каждой r -й функциональной зависимости при $j = 1, 2, \dots, K_r$ имеем

$$\frac{\partial F}{\partial A_j^{(r)}} = -\frac{2}{R} \frac{1}{M_r} \sum_{m=1}^{M_r} \Omega(b_m^{(r)}) (b_m^{(r)})^{j-1} \left(y_m^{(r)} - T_N(b_m^{(r)}) - \Omega(b_m^{(r)}) \sum_{k=1}^{K_r} (b_m^{(r)})^{k-1} A_k^{(r)} \right)$$

Приравнивая к нулю каждую эту производную и опуская сомножитель $2/R$, получим для каждой r -й зависимости СЛАУ, которая с использованием матричных обозначений принимает вид

$$\mathbf{G}^{(r)} \mathbf{X}^{(r)} + \mathbf{H}^{(r)} \mathbf{Y} = \mathbf{W}^{(r)}. \quad (10)$$

В матричном уравнении (10) введены:

матрицы-столбцы

$$\begin{aligned} \mathbf{X}^{(r)} &= (A_1^{(r)}, A_2^{(r)}, \dots, A_{K_r}^{(r)})^T; \quad \mathbf{Y} = (Y_0, Y_1, \dots, Y_N)^T; \\ \mathbf{W}^{(r)} &= (W_1^{(r)}, W_2^{(r)}, \dots, W_{K_r}^{(r)})^T, \text{ где } W_j^{(r)} = \overline{\mathbf{Y}^{(r)} (\mathbf{B}^{(r)})^{j-1} \Omega(\mathbf{B}^{(r)})}; \end{aligned}$$

матрицы

$$\begin{aligned} \mathbf{G}^{(r)} &= (G_{kj}^{(r)}), \text{ размер которой } K_r \times K_r, \text{ где } G_{ij}^{(r)} = \overline{(\mathbf{B}^{(r)})^{j+k-2} (\Omega(\mathbf{B}^{(r)}))}; \\ \mathbf{H}^{(r)} &= (H_{mj}^{(r)}), \text{ размер которой } K_r \times N, \text{ где } H_{jn}^{(r)} = \overline{(\mathbf{B}^{(r)})^{j-1} \frac{\Omega_n(\mathbf{B}^{(r)})}{\Omega_n(a_n)} \Omega(\mathbf{B}^{(r)})}. \end{aligned}$$

СЛАУ (10), при условии неособенности матрицы $\mathbf{G}^{(r)}$, позволяет выразить матрицу-столбец $\mathbf{X}^{(r)}$ через матрицу-столбец \mathbf{Y}

$$\mathbf{X}^{(r)} = (\mathbf{G}^{(r)})^{-1} (\mathbf{W}^{(r)} - \mathbf{H}^{(r)} \mathbf{Y}). \quad (11)$$

Вычислим производные функции F по аргументам Y_i при $i = 0, 1, \dots, N$

$$\frac{\partial F}{\partial Y_i} = -\frac{2}{R} \sum_{r=1}^R \frac{1}{M_r} \sum_{m=1}^{M_r} \frac{\Omega_i(b_m^{(r)})}{\Omega_i(a_i)} \left(y_m^{(r)} - \sum_{n=0}^N Y_n \frac{\Omega_n(b_m^{(r)})}{\Omega_n(a_n)} - \Omega(b_m^{(r)}) \sum_{k=1}^{K_r} (b_m^{(r)})^{k-1} A_k^{(r)} \right)$$

Приравнивая к нулю каждую такую производную, запишем получаемую при этом СЛАУ в матричном виде

$$\mathbf{D}^{(r)} \mathbf{X}^{(r)} + \mathbf{P}^{(r)} \mathbf{Y} = \mathbf{V}^{(r)}, \quad (12)$$

где введены:

матрица-столбец $\mathbf{V}^{(r)} = (V_0, V_1, \dots, V_N)^T$, $V_i = \left\langle \overline{\mathbf{Y} \frac{\Omega_i(\mathbf{B})}{\Omega_i(a_i)}} \right\rangle$;

матрицы $\mathbf{D}^{(r)} = (D_{ik}^{(r)})$ и $\mathbf{P}^{(r)} = (P_{in}^{(r)})$, размер которых соответственно $(N+1) \times K_r$ и $(N+1) \times (N+1)$, с элементами

$$D_{ik}^{(r)} = \left\langle \overline{(\mathbf{B}^{(r)})^{k-1} \Omega(\mathbf{B}^{(r)}) \frac{\Omega_i(\mathbf{B}^{(r)})}{\Omega_i(a_i)}} \right\rangle, \quad P_{in}^{(r)} = \left\langle \overline{\frac{\Omega_i(\mathbf{B}^{(r)})}{\Omega_i(a_i)} \cdot \frac{\Omega_n(\mathbf{B}^{(r)})}{\Omega_n(a_n)}} \right\rangle.$$

Объединение двух матричных СЛАУ (10) и (12) в одну СЛАУ позволяет найти искомые матрицы-столбцы $\mathbf{X}^{(r)}$ и \mathbf{Y} . Для решения этой СЛАУ воспользуемся соотношением (11) и исключим матрицу-столбец $\mathbf{X}^{(r)}$ из СЛАУ (12), тогда получим линейное матричное уравнение для матрицы-столбца \mathbf{Y}

$$\mathbf{D}^{(r)} (\mathbf{G}_1^{(r)})^{-1} (\mathbf{W}^{(r)} - \mathbf{H}_1^{(r)} \mathbf{Y}) + \mathbf{P}^{(r)} \mathbf{Y} = \mathbf{V}^{(r)}.$$

После преобразований найдём матрицу \mathbf{Y} :

$$\mathbf{Y} = (\mathbf{P}^{(r)} - \mathbf{D}^{(r)} (\mathbf{G}^{(r)})^{-1} \mathbf{H}^{(r)})^{-1} (\mathbf{V}^{(r)} - \mathbf{D}^{(r)} (\mathbf{G}^{(r)})^{-1} \mathbf{W}^{(r)}),$$

а матрицы-столбцы $\mathbf{X}^{(r)}$ вычисляем по формуле (11).

4. Частные случаи аппроксимации пучка кривых с общими точками

4.1. Аппроксимация данных пучком линейных функций, исходящих из одной точки с заданной абсциссой

Пусть пучок из R прямых исходит из точки, абсцисса которой a_0 . Для прямой с номером r , где r принимает все значения от 1 до R , даны узлы аппроксимации $b_1^{(r)}, \dots, b_{M_r}^{(r)}$, в узлах аппроксимации заданы значения $y_1^{(r)}, \dots, y_{M_r}^{(r)}$. Уравнения прямых ищем в виде

$$y = P_1^{(r)}(x) = Y_0 + A_1^{(r)}(x - a_0).$$

Здесь искомыми величинами являются величина Y_0 и все коэффициенты $A_1^{(r)}$, которые ищем из условия минимума функции

$$F = \frac{1}{R} \sum_{r=1}^R \frac{1}{M_r} \sum_{m=1}^{M_r} (y_m^{(r)} - Y_0 - A_1^{(r)}(b_m^{(r)} - a_0))^2.$$

Это условие приводит к СЛАУ вида (4) и (6) и здесь имеет вид

$$\begin{cases} A_1^{(r)} \overline{(\mathbf{B}^{(r)} - a_0)^2} + Y_0 \overline{(\mathbf{B}^{(r)} - a_0)} = \overline{\mathbf{Y}^{(r)}(\mathbf{B}^{(r)} - a_0)}, & r = 1, 2, \dots, R; \\ \frac{1}{R} \sum_{r=1}^R A_1^{(r)} \overline{(\mathbf{B}^{(r)} - a_0)} + Y_0 = \langle \overline{\mathbf{Y}^{(r)}} \rangle, \end{cases} \quad (13)$$

где

$$\begin{aligned} \overline{(\mathbf{B}^{(r)} - a_0)^2} &= \frac{1}{M_r} \sum_{m=1}^{M_r} (b_m^{(r)} - a_0)^2, & \overline{(\mathbf{B}^{(r)} - a_0)} &= \frac{1}{M_r} \sum_{m=1}^{M_r} (b_m^{(r)} - a_0), \\ \overline{\mathbf{Y}^{(r)}(\mathbf{B}^{(r)} - a_0)^2} &= \frac{1}{M_r} \sum_{m=1}^{M_r} y_m^{(r)} (b_m^{(r)} - a_0)^2, & \langle \overline{\mathbf{Y}^{(r)}} \rangle &= \frac{1}{R} \sum_{r=1}^R \frac{1}{M_r} \sum_{m=1}^{M_r} y_m^{(r)}. \end{aligned}$$

Разрешая первые R уравнений в СЛАУ (13) относительно всех величин $A_1^{(r)}$ будем иметь

$$A_1^{(r)} = \frac{\overline{\mathbf{Y}^{(r)}(\mathbf{B}^{(r)} - a_0)}}{\overline{(\mathbf{B}^{(r)} - a_0)^2}} - Y_0 \frac{\overline{(\mathbf{B}^{(r)} - a_0)}}{\overline{(\mathbf{B}^{(r)} - a_0)^2}} \quad \text{при } r = 1, 2, \dots, R. \quad (14)$$

Исключая величины $A_1^{(r)}$ из последнего уравнения в СЛАУ (7), получим линейное уравнение с неизвестной величиной Y_0 , решая которое получим

$$Y_0 = \frac{\Delta_0}{\Delta}, \quad (15)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta &= 1 - \left\langle \frac{\left(\overline{(\mathbf{B}^{(r)} - a_0)} \right)^2}{\overline{(\mathbf{B}^{(r)} - a_0)^2}} \right\rangle, & \Delta_0 &= \langle \overline{\mathbf{Y}^{(r)}} \rangle - \left\langle \frac{\overline{\mathbf{Y}^{(r)}(\mathbf{B}^{(r)} - a_0)} \cdot \overline{(\mathbf{B}^{(r)} - a_0)}}{\overline{(\mathbf{B}^{(r)} - a_0)^2}} \right\rangle. \\ \left\langle \frac{\overline{(\mathbf{B}^{(r)} - a_0)^2}}{\overline{(\mathbf{B}^{(r)} - a_0)^2}} \right\rangle &= \frac{1}{R} \sum_{r=1}^R \frac{1}{M_r} \frac{\left(\sum_{m=1}^{M_r} (b_m^{(r)} - a_0) \right)^2}{\sum_{m=1}^{M_r} (b_m^{(r)} - a_0)^2}, \end{aligned}$$

$$\left\langle \frac{\mathbf{Y}^{(r)}(\mathbf{B}^{(r)} - a_0) \cdot (\mathbf{B}^{(r)} - a_0)}{(\mathbf{B}^{(r)} - a_0)^2} \right\rangle = \frac{1}{R} \sum_{r=1}^R \frac{1}{M_r} \frac{\sum_{m=1}^{M_r} y_m^{(r)} (b_m^{(r)} - a_0) \cdot \sum_{m=1}^{M_r} (b_m^{(r)} - a_0)}{\sum_{m=1}^{M_r} (b_m^{(r)} - a_0)^2}.$$

После нахождения величины Y_0 значение $A_1^{(r)}$ для всех r вычисляем по формуле (14).

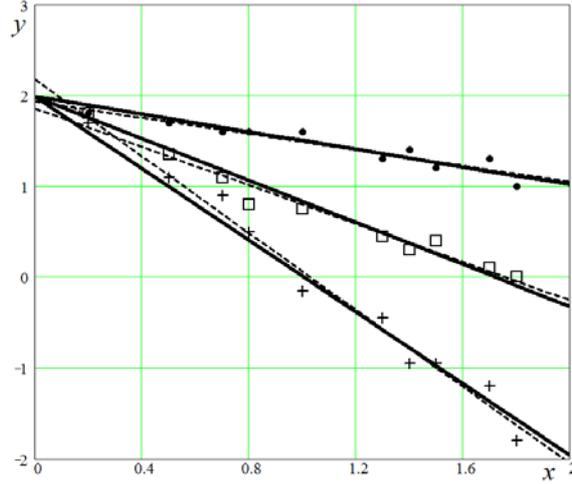


Рис. 3

Пример 3. На рис. 3 показано практическое использование формул (14) и (15). Здесь помечены точки аппроксимации для нахождения трёх линейных функций. Задана также абсцисса точки пересечения этих прямых $a_0 = 0$.

Штриховыми линиями показаны прямые, найденные с использованием стандартного МНК для каждой прямой поотдельности. Из рис. 3 видно, что штриховые линии в одной точке не пересекаются, тем более они не пересекаются в точке с заданной абсциссой. Пучок линий, показанный сплошными линиями, уравнения которых рассчитаны по формулам (8) и (9), аппроксимирует точки с учётом, что все линии пересекаются в одной точке с заданной абсциссой $a_0 = 0$.

4.2. Аппроксимация пучком парабол, имеющих две общие точки

Имеем две точки с заданными абсциссами a_0 и a_1 , через которые проходят R иско- мых парабол, аппроксимирующие заданные множества точек.

Уравнение r -й параболы имеет вид

$$P_2^{(r)}(x) = Y_0 \frac{x - a_1}{a_0 - a_1} + Y_1 \frac{x - a_0}{a_1 - a_0} + A_1^{(r)}(x - a_0)(x - a_1).$$

Для нахождения искоемых величин Y_0 , Y_1 и $A_1^{(1)}$, $A_1^{(2)}$, \dots , $A_1^{(R)}$ имеем соотношение (11), которое здесь имеет вид

$$A_1^{(r)} = \frac{1}{(\mathbf{B}^{(r)} - a_0)^2 (\mathbf{B}^{(r)} - a_1)^2} \left(\overline{\mathbf{Y}^{(r)}(\mathbf{B}^{(r)} - a_0)(\mathbf{B}^{(r)} - a_1)} - \overline{Y_0 \frac{\Omega_0(\mathbf{B}^{(r)})}{\Omega_0(a_0)} (\mathbf{B}^{(r)} - a_0)(\mathbf{B}^{(r)} - a_1)} - Y_1 \frac{\Omega_1(\mathbf{B}^{(r)})}{\Omega_1(a_1)} (\mathbf{B}^{(r)} - a_0)(\mathbf{B}^{(r)} - a_1)} \right) \quad (16)$$

при $r = 1, 2, \dots, R$.

СЛАУ (12) принимает вид

$$\begin{cases} \Lambda_{00}Y_0 + \Lambda_{01}Y_1 = \Phi_0, \\ \Lambda_{10}Y_0 + \Lambda_{11}Y_1 = \Phi_1, \end{cases} \quad (17)$$

где

$$\Lambda_{ij} = \frac{1}{\Omega_i(a_i)\Omega_j(a_j)} \left(\left\langle \overline{\Omega_i(\mathbf{B}^{(r)})\Omega_j(\mathbf{B}^{(r)})} \right\rangle - \left\langle \frac{\overline{\Omega_i(\mathbf{B}^{(r)})(\mathbf{B}^{(r)} - a_0)(\mathbf{B}^{(r)} - a_1) \cdot \overline{\Omega_j(\mathbf{B}^{(r)})(\mathbf{B}^{(r)} - a_0)(\mathbf{B}^{(r)} - a_1)}}{(\mathbf{B}^{(r)} - a_0)^2(\mathbf{B}^{(r)} - a_1)^2} \right\rangle \right),$$

$$\Phi_i = \frac{1}{\Omega_i(a_i)} \left(\left\langle \overline{\mathbf{Y}\Omega_i(\mathbf{B}^{(r)})} \right\rangle - \left\langle \frac{\overline{\mathbf{Y}(\mathbf{B}^{(r)} - a_0)(\mathbf{B}^{(r)} - a_1) \cdot \overline{\Omega_j(\mathbf{B}^{(r)})(\mathbf{B}^{(r)} - a_0)(\mathbf{B}^{(r)} - a_1)}}{(\mathbf{B}^{(r)} - a_0)^2(\mathbf{B}^{(r)} - a_1)^2} \right\rangle \right).$$

Решение СЛАУ (16) даёт следующие значения для искомым величин

$$Y_0 = \frac{\Delta_0}{\Delta}, \quad Y_1 = \frac{\Delta_1}{\Delta}, \quad (18)$$

где $\Delta = \Lambda_{00}\Lambda_{11} - \Lambda_{01}\Lambda_{10}$, $\Delta_0 = \Phi_0\Lambda_{11} - \Phi_1\Lambda_{01}$, $\Delta_1 = \Phi_1\Lambda_{00} - \Phi_0\Lambda_{10}$.

Использование формулы (16) позволяет вычислить значения коэффициентов $A_1^{(r)}$.

Пример 4. На рис. 4 показаны результаты применения формул (16) и (18) для нахождения трех парабол, проходящих через две точки с заданными абсциссами $a_0 = 0$ и $a_1 = 2$. Каждая из парабол аппроксимирует множество точек, имеющих на рис. 4 одинаковые обозначения.

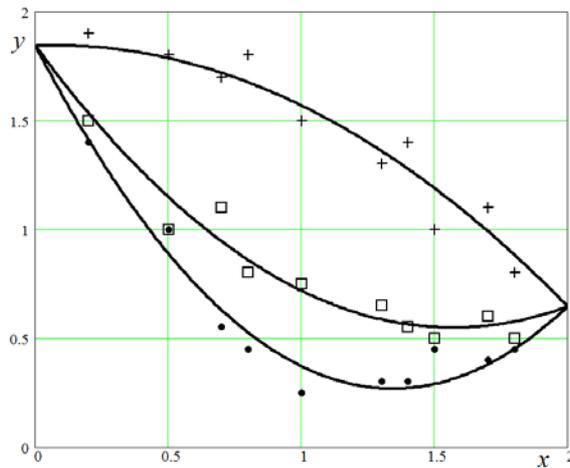


Рис. 4

Литература

- [1] Демидович Б.П., Марон И.А. Основы вычислительной математики. — М.: Наука, 1970, — 664 с.
- [2] Гончаров В.Л. Теория интерполирования и приближения функций. — М.-Л.: ГТТЛ, 1954. — 325 с.
- [3] Кобзарь А.И. Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников. — М.: Физматлит, 2006. — 816 с.
- [4] Hubble E. A relation between distance and radial velocity among extra-galactic nebulae// Proc. Nath. Acad. Sci. USA, — 1929. — 15. — P. 168–173.

ON THE ISSUE OF INTERPOLATION APPROXIMATION POLYNOMIAL CONSTRUCTION

V. D. Lukyanov

Interpolation approximation polynomial which solves the problem of data approximation by least squares method was built. Its values coincide with the given values at certain points. Beam curves data approximation problem was solved with interpolation approximation polynomial by the selection of the best common points. The examples of finding the interpolation approximation polynomial were given.

Key words: polynomial, interpolation, approximation, least squares method, interpolation approximation polynomial, beam curves.

V.D. Lukyanov – JSC Avangard, Saint Petersburg, Russia, professor, D.Sc., lukyanovvd@rambler.ru.

О БЕСКОНЕЧНОСТИ ЧИСЛА ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ СОБСТВЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ МОДЕЛИ ФРИДРИХСА

Ю. Х. Эшкабилов

Национальный Университет Узбекистана им. М.Улугбека, Узбекистан
yusup62@mail.ru

Изучен дискретный спектр самосопряженных операторов в модели Фридрихса с положительным симметричным ядром. Получены достаточные условия существования бесконечного числа отрицательных собственных значений в модели Фридрихса.

Ключевые слова: модель Фридрихса, спектр, существенный спектр, дискретный спектр.

1. Введение

Пусть $u(t)$ — вещественная непрерывная функция на $[0, 1]$, U — оператор умножения на функцию $u(t)$ в гильбертовом пространстве $L_2[0, 1]$, т.е.

$$Uf(t) = u(t)f(t), f \in L_2[0, 1]$$

и K — самосопряженный компактный интегральный оператор в $L_2[0, 1]$. Некоторые актуальные задачи, в частности, задачи квантовой механики, статистической механики и гидродинамики [6,7,11] сводятся к исследованию дискретного спектра оператора H в пространстве $L_2[0, 1]$, действующего по формуле

$$H = U - K. \quad (1)$$

Известно, что из классической теоремы Вейля о компактном возмущении вытекает, что существенный спектр $\sigma_e(H)$ оператора H совпадает со спектром мультипликатора U , т.е. $\sigma_e(H) = \sigma(U)$. В 1938 году оператор вида (1) был рассмотрен К. О. Фридрихсом [17], поэтому оператор вида (1) называется оператором в модели Фридрихса.

В работах [3,14] было показано, что в случае $u(t) = t$, если ядро интегрального оператора K — гёльдеровское с показателем $\mu > \frac{1}{2}$, то оператор $U - K$ имеет вне существенного спектра конечное число собственных значений. Далее, оператор в модели Фридрихса изучался в работах [2,4,5,16]. Пусть $u(t)$ — вещественная аналитическая функция в некоторой комплексной окрестности отрезка $[a, b]$, и пусть ядро оператора K — симметричная аналитическая функция в некоторой окрестности квадрата $[a, b]^2$. Доказано (см. [2,4,5,16]), что, если число критических точек функции $u(t)$, т.е. тех точек $t \in [a, b]$, в которых $u'(t) = 0$, конечно, и каждая из них невырожденная, то дискретный спектр оператора H конечен.

Вопрос о бесконечности числа собственных значений в модели (1), лежащих вне существенного спектра, изучен в работе [13]. В работе [9] изучен сингулярный спектр самосопряженных операторов в модели Фридрихса. Сингулярный и точечный спектры в самосопряженной неограниченной модели Фридрихса подробно изучены в работах [1,8,14,15].

Как нам известно, если мультипликатор U в модели (1), задан неотрицательной функцией $u(t)$, $0 \in \text{Ran}(u)$ (т.е. $u_{\min} = 0$) и интегральный оператор Фредгольма K положительный, то вне существенного спектра $\sigma_e(H)$ оператора H отсутствует положительное собственное значение. При этом, только в модели (1) может появиться отрицательное собственное значение, т.е. дискретный спектр $\sigma_d(H)$ оператора H лежит на отрицательной

полуоси вещественных чисел. Более того, если множество $\sigma_d(H)$ бесконечно, то только ноль является предельной точкой для множества $\sigma_d(H)$.

Настоящая заметка посвящена изучению отрицательных собственных значений в модели Фридрикса (1) для симметричных положительных ядер $k(t, s)$ интегрального оператора K . Рассматриваются два вопроса: первый — какие последовательности отрицательных чисел из l_1 будут лежать в дискретном спектре $\sigma_d(H)$ оператора H , второй — для каких положительных функций $u(t)$ и симметричных положительных ядер $k(t, s)$ интегрального оператора K в модели (1) появится счетное число отрицательных собственных значений.

В третьем пункте доказано, что существует положительная непрерывная функция $u(t)$ и существует симметричное неотрицательное непрерывное ядро $k(t, s)$ для интегрального оператора K такое, что каждое отрицательное число

$$\alpha_n = \frac{1}{b^n} - \frac{1}{a^n}, \quad n \in \mathbb{N},$$

является собственным значением оператора $U - K$, где $b > a > 2$. В четвертом и пятом пункте получено достаточное условие для бесконечности отрицательных собственных значений в модели Фридрикса. Показано, что в модели Фридрикса с ядром Грина $G(t, s)$ и с экспоненциальным ядром $\exp(|t - s|)$ существует бесконечное число отрицательных собственных значений.

2. Собственные значение мультипликатора

Пусть $u(t)$ — заданная вещественнозначная непрерывная функция на $[0, 1]$. Определим мультипликатор $U : L_2[0, 1] \rightarrow L_2[0, 1]$ по правилу

$$Uf(t) = u(t)f(t). \tag{2}$$

Оператор U является самосопряженным ограниченным линейным оператором в $L_2[0, 1]$. Имеем

$$\sigma(U) = \sigma_e(U) = [u_{\min}, u_{\max}].$$

где $u_{\min} = \min_{t \in [0, 1]} u(t)$, $u_{\max} = \max_{t \in [0, 1]} u(t)$.

Предложение 2.1 [12] Мультипликатор U (2) имеет собственное значение тогда и только тогда, когда существует интервал $(\alpha, \beta) \subset [0, 1]$ такой, что $u(t) = const$, $\forall t \in (\alpha, \beta)$.

Пусть $\varepsilon > 0$ достаточно мало. Определим множества $V_\varepsilon = V_\varepsilon[0, 1]$ в комплексной плоскости \mathbb{C} следующим образом:

$$V_\varepsilon = V_\varepsilon(0) \cup V'_\varepsilon \cup V_\varepsilon(1),$$

где $V_\varepsilon(0)$ и $V_\varepsilon(1)$ — ε -окрестность в комплексной плоскости точек 0 и 1, соответственно и

$$V'_\varepsilon = \{z \in \mathbb{C} : 0 \leq \operatorname{Re} z \leq 1, -\varepsilon < \operatorname{Im} z < \varepsilon\}.$$

Из предложения 2.1 вытекает

Предложение 2.2 а) Если непрерывная функция $u(t)$ строго возрастает (убывает) на $[0, 1]$, то у мультипликатора U отсутствует собственное значение;

б) Если функция $h(z)$ аналитическая в области $V_\varepsilon[0, 1]$, при $z \in [0, 1]$ принимает вещественные значения и $h(z) = u(z) \neq const$, $z \in [0, 1]$, то у мультипликатора U отсутствует собственное значение.

Предложение 2.3. Для любой последовательности положительных чисел $\{r_k\}_{k \in \mathbb{N}} \in l_1$ существует неотрицательная непрерывная функция $u(t)$ на $[0,1]$ такая, что $Ran(u) = [0, \max_{k \in \mathbb{N}} r_k]$ и каждое число r_k является собственным значением мультипликатора U (2).

Доказательство. Рассмотрим убывающую последовательность $\{a_n\}_{n \in \mathbb{N} \cup \{0\}}$ неотрицательных чисел:

$$a_0 = 1, \quad a_k > a_{k+1} \quad \text{и} \quad \lim_{n \rightarrow \infty} a_n = 0.$$

Положим

$$\Delta_n = \frac{1}{3} (a_{n-1} - a_n), \quad n \in \mathbb{N}.$$

Определим последовательность $p_k(t)$ непрерывных («трапециальных») функций на $[0,1]$:

$$p_k(t) = \begin{cases} \frac{t-a_k}{\Delta_k}, & t \in [a_k, a_{k-1} - 2\Delta_k], \\ 1, & t \in [a_{k-1} - 2\Delta_k, a_{k-1} - \Delta_k], \\ \frac{a_{k-1}-t}{\Delta_k}, & t \in [a_{k-1} - \Delta_k, a_{k-1}], \\ 0, & t \in [a_k, a_{k-1}], \end{cases}$$

где $k \in \mathbb{N}$.

Пусть $\{r_k\}_{k \in \mathbb{N}}$ — последовательность положительных чисел такая, что

$$\sum_{k=1}^{\infty} r_k < \infty,$$

т.е. $\{r_k\}_{k \in \mathbb{N}} \in l_1$. Определим неотрицательную непрерывную функцию $r(t)$ на $[0,1]$ по формуле

$$r(t) = \sum_{k=1}^{\infty} r_k(t) p_k(t), \quad t \in [0, 1]. \quad (3)$$

Очевидно, что $0 \in Ran(r)$, так как $p_k(0) = 0$, $k \in \mathbb{N}$. Следовательно, имеем $Ran(r) = [0, \max_{k \in \mathbb{N}} r_k]$.

Пусть

$$\chi_k(t) = \chi_{(a_{k-1}-2\Delta_k, a_{k-1}-\Delta_k)}(t), \quad k \in \mathbb{N},$$

где $\chi_G(t)$ — характеристическая функция множества G . Тогда система функций

$$\varphi_n(t) = \frac{\chi_n(t)}{\sqrt{\Delta_n}}, \quad n \in \mathbb{N}$$

является ортонормированной в пространстве $L_2[0, 1]$.

Определим мультипликатор U в $L_2[0, 1]$ следующим образом

$$Uf(t) = r(t)f(t).$$

Оператор U имеет счетное число собственных значений, более того, каждое число r_k является собственным значением мультипликатора U , так как

$$U\varphi_k(t) = r(t)\varphi_k(t) = r_k\varphi_k(t), \quad k \in \mathbb{N}.$$

3. Метод «треугольных» функций

Пусть функция $u(t)$ на $[0,1]$ определена равенством (3), т.е. $u(t) = r(t)$, $t \in [0, 1]$.

Теорема 3.1. Пусть $\{\lambda_n\}_{k \in \mathbb{N}}$ — последовательность положительных чисел удовлетворяющая условию:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda_n}{\Delta_n} < \infty. \quad (4)$$

Если последовательность $\{r_k\}_{k \in \mathbb{N}}$ удовлетворяет соотношению

$$0 < r_k < \lambda_k, \quad k \in \mathbb{N},$$

то существует неотрицательная непрерывная функция $k(t, s)$ на $[0, 1]^2$ такая, что каждое число $\alpha_n = r_n - \lambda_n$ является собственным значением в модели (1), т.е. оператор H (1) имеет счетное число отрицательных собственных значений $\{\alpha_n\}_{k \in \mathbb{N}}$ и при этом $\lim_{n \rightarrow \infty} \alpha_n = 0$.

Доказательство. Определим последовательность q_n и q'_n :

$$q_n = a_{n-1} - \Delta_n, \quad q'_n = q_n - \Delta_n \quad (n \in \mathbb{N}),$$

где последовательность $\{a_n\}_{k \in \mathbb{N}}$ дана при определении функции $r(t)$ (3). На $[0,1]$ определим последовательность «треугольных» функций $\tilde{\psi}_n(t)$:

$$\tilde{\psi}_n(t) = \begin{cases} \frac{2(t-q'_n)}{q_n-q'_n}, & t \in \left[q'_n, \frac{q_n+q'_n}{2} \right], \\ -\frac{2(t-q_n)}{q_n-q'_n}, & t \in \left[\frac{q_n+q'_n}{2}, q_n \right], \\ 0, & t \in [q'_n, q_n], \end{cases}$$

где $n \in \mathbb{N}$.

Очевидно, что $\tilde{\psi}_n(t) \in C[0, 1]$, $n \in \mathbb{N}$. Нетрудно проверить, что системы $\{\tilde{\psi}_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ образуют ортогональные системы в $L_2[0, 1]$ и

$$\int_0^1 |\tilde{\psi}_n(t)|^2 dt = \frac{\Delta_n}{3}, \quad n \in \mathbb{N}.$$

Следовательно, системы функций $\{\psi_n\}_{n \in \mathbb{N}} \subset L_2[0, 1]$, заданные равенством

$$\psi_n(t) = \sqrt{\frac{3}{\Delta_n}} \cdot \tilde{\psi}_n(t) \quad (5)$$

являются ортонормированными.

Определим функцию $k(t, s)$ на $[0, 1]^2$:

$$k(t, s) = \sum_{k=1}^{\infty} \lambda_n \psi_n(t) \psi_n(s), \quad t, s \in [0, 1]. \quad (6)$$

Из (4) и (5) следует, что последний функциональный ряд на $[0, 1]^2$ сходится равномерно и, следовательно,

$$k(t, s) \in C[0, 1]^2, \quad k(t, s) \geq 0, \quad t, s \in [0, 1].$$

Пусть ядро интегрального оператора K в (1) задано равенством (6). Тогда

$$H\psi_n = U\psi_n - K\psi_n = r(t)\psi_n(t) - \lambda_n\psi_n(t) = (r_n - \lambda_n)\psi_n(t), \quad n \in \mathbb{N},$$

т.е. каждое отрицательное число $\alpha_n = r_n - \lambda_n$ является собственным значением оператора (1). Очевидно, что $\lim_{n \rightarrow \infty} \alpha_n = 0$. ■

Пример 3.1. Пусть $a_n = \frac{1}{2^{n-1}}$ и $r_n = \frac{1}{b^n}$, где $b > 2$ и функция $r(t)$ задана равенством (3). Тогда

$$\Delta_n = \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2^n}, \quad n \in \mathbb{N}.$$

Положим

$$\lambda_n = \frac{1}{a^n}, \quad n \in \mathbb{N},$$

где $2 < a < b$.

Тогда

$$r_n < \lambda_n, \quad n \in \mathbb{N} \text{ и } \frac{\lambda_n}{\Delta_n} = 3 \cdot \left(\frac{2}{a}\right)^n, \quad n \in \mathbb{N}, \text{ т.е.}$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda_n}{\Delta_n} < \infty.$$

Пусть интегральный оператор K задан с ядром (6). Тогда в силу теоремы 3.1 каждое число

$$\alpha_n = \frac{1}{b^n} - \frac{1}{a^n}$$

является собственным значением оператора H (1).

4. Метод характеристических функций

Пусть $u(t)$ — непрерывная неотрицательная функция, $u(t_0) = 0$, $t_0 \in [0, 1]$, $k(t, s) \geq 0$ и $k(t_0, t_0) \neq 0$. Пусть системы $\{G_k\}_{k \in \mathbb{N}}$ открытых подмножеств $G_k \subset [0, 1]$ удовлетворяют следующим условиям:

(i) $G_i \cap G_j = \emptyset$ при $i \neq j$;

(ii) существует последовательность положительных чисел $\{\varepsilon_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ такая, что $\lim_{n \rightarrow \infty} \varepsilon_n = 0$ и $G_n \subset O_{\varepsilon_n}(t_0) \cap [0, 1]$, где $O_{\delta}(t) = (t - \delta, t + \delta)$;

Теорема 4.1. Пусть $u(x_0) = 0$ и $k(x_0, x_0) \neq 0$ для некоторого $x_0 \in [0, 1]$. Если существуют системы открытых подмножеств $\{G_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ множества $[0, 1]$ удовлетворяющие условиям (i) и (ii) такие, что

$$\sup_{t \in G_n} u(t) < \mu(G_n) \inf_{t, u \in G_n} k(t, u), \quad \forall n \in \mathbb{N},$$

где $\mu(\cdot)$ — мера на σ — алгебре измеримых подмножеств из $[0, 1]$, то в модели (1) существует счетное число отрицательных собственных значений.

Доказательство. Определим последовательность ортонормированных функций $\{f_n\}$ в $L_2[0, 1]$ по правилу:

$$f_n(t) = \frac{\chi_{G_n}(t)}{\sqrt{\mu(G_n)}}, \quad n \in \mathbb{N}.$$

Тогда имеем

$$\begin{aligned} (Hf_n, f_n) &= (Uf_n, f_n) - (Kf_n, f_n) = \int_0^1 u(t) f_n^2(t) dt - \\ &- \int_0^1 \int_0^1 k(t, u) f_n(t) f_n(u) du dt = \int_{G_n} u(t) f_n^2(t) dt - \int_{G_n} \int_{G_n} k(t, u) f_n(t) f_n(u) dt du \leq \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\leq \sup_{t \in G_n} u(t) \int_{G_n} f_n^2(s) ds - \inf_{t, u \in G_n} k(t, u) \left(\int_{G_n} f_n(\xi) d\xi \right)^2 = \\ &= \sup_{t \in G_n} u(t) - \frac{1}{\mu(G_n)} \inf_{t, u \in G_n} k(t, u) \left(\int_{G_n} \chi_{G_n}(\xi) d\xi \right)^2 = \\ &= \sup_{t \in G_n} u(t) - \frac{1}{\mu(G_n)} \inf_{t, u \in G_n} k(t, u) \cdot \mu^2(G_n) = \sup_{t \in G_n} u(t) - \mu(G_n) \inf_{t, u \in G_n} k(t, u) < 0, \quad n \in \mathbb{N}. \end{aligned}$$

Отсюда и, в силу теоремы 3.3 из [13] (о достаточном условии бесконечности дискретного спектра в модели Фридрикса) получим, что оператор H (1) имеет счетное число собственных значений. ■

Пример 4.1. Пусть ядро $k(t, s)$ интегрального оператора K является экспоненциальной функцией, т.е.

$$k(t, s) = e^{|t-s|}, \quad t, s \in [0, 1]$$

и

$$u(t) = t^\alpha, \quad \alpha > 2.$$

Определим последовательность подмножеств $\{G_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ следующим образом

$$G_n = \left\{ x \in [0, 1] : \frac{1}{n+1} < x < \frac{1}{n} \right\}, \quad n \in \mathbb{N}.$$

Очевидно, что $G_n \cap G_m = \emptyset$ при $n \neq m$ и $G_n \subset O_{\frac{1}{n}}(0) \cap [0, 1]$, $n \in \mathbb{N}$.

Имеем

$$\inf_{t, s \in G_n} k(t, s) = \inf_{t, s \in G_n} e^{|t-s|} \geq 1.$$

Тогда

$$\mu(G_n) \inf_{t, s \in G_n} k(t, s) > \frac{1}{2n^2}.$$

Легко убедиться, что при всех $n > n_0 = 2^{\frac{1}{\alpha-2}}$ выполняется неравенство

$$\frac{1}{2n^2} > \frac{1}{n^\alpha}.$$

Следовательно,

$$\sup_{t \in G_n} u(t) < \mu(G_n) \inf_{t, s \in G_n} k(t, s) \quad \text{при всех } n > n_0.$$

Тогда, в силу теоремы 4.1, в модели (1) с ядрами экспоненциальной функции $e^{|t-s|}$ существует счетное число отрицательных собственных значений $\{\alpha_n\}_{n \in \mathbb{N}}$, для которых $\lim_{n \rightarrow \infty} \alpha_n = 0$.

Пример 4.2. Пусть ядро $k(t, s)$ интегрального оператора K является функцией Грина, например

$$k(t, s) = G(t, s) = \begin{cases} t(1-s), & 0 \leq t \leq s \leq 1, \\ s(1-t), & 0 \leq s \leq t \leq 1. \end{cases}$$

и

$$u(t) = \left(t - \frac{1}{2}\right)^4.$$

Очевидно, что $u(\frac{1}{2}) = 0$ и $G(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) = \frac{1}{4}$. Определим последовательность подмножеств $\{G_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ следующим образом

$$G_n = \left\{x \in [0, 1] : \frac{1}{n+1} < \left|x - \frac{1}{2}\right| < \frac{1}{n}\right\}, \quad n \in \mathbb{N}.$$

Легко заметить, что $G_n \cap G_m = \emptyset$ при $n \neq m$ и $G_n \subset O_{\frac{1}{n}}(\frac{1}{2})$, $n \in \mathbb{N}$. Имеем

$$\sup_{t \in G_n} u(t) = \sup_{t \in G_n} \left(t - \frac{1}{2}\right)^4 = \frac{1}{n^4} \quad \text{при } n \geq 2.$$

С другой стороны,

$$\inf_{t, s \in G_n} G(t, s) \geq \inf_{t, s \in O_{\frac{1}{3}}(\frac{1}{2})} G(t, s) = \gamma_0 > 0 \quad \text{при } n \geq 3.$$

Имеем,

$$\mu(G_n) = \frac{2}{n(n+1)}, \quad n \geq 3.$$

Легко убедиться, что существует натуральное число $n_0 \geq 3$ такое, что

$$\frac{1}{n^4} < \frac{2\gamma_0}{n(n+1)} \quad \text{при всех } n > n_0.$$

Следовательно,

$$\sup_{t \in G_n} u(t) < \mu(G_n) \inf_{t, s \in G_n} G(t, s) \quad \text{при всех } n > n_0.$$

Тогда, в силу теоремы 4.1, в модели (1) с ядрами Грина $G(t, s)$ существует счетное число отрицательных собственных значений $\{\alpha_n\}_{n \in \mathbb{N}}$, для которых $\lim_{n \rightarrow \infty} \alpha_n = 0$.

5. Модель Фридрикса с произвольным положительным мультипликатором

Пусть $u(x)$ — произвольная неотрицательная непрерывная функция на $[0, 1]$.

Теорема 5.1. Если $u(0) = 0$ и $u(x) \leq x^{\alpha_1}$ при всех $x \in (0, \varepsilon)$, $0 < \varepsilon < 1$, где $\alpha_1 > 1$. Тогда существует неотрицательное непрерывное ядро $k(t, s)$ такое, что оператор H (1) имеет счетное число отрицательных собственных значений.

Доказательство. Пусть $a_n = \frac{1}{2^n}$, $n \in \mathbb{N}$. Определим последовательность $\{\lambda_n\}_{n \in \mathbb{N}}$:

$$\lambda_n = u_n + \frac{1}{n^{\alpha_2}} \cdot \frac{1}{2^n},$$

где $\alpha_2 > 1$ и $u_n = \max_{\xi \in [q'_n, q_n]} u(\xi)$, $n \in \mathbb{N}$.

Здесь

$$q_n = a_{n-1} - \frac{1}{3 \cdot 2^n}, \quad q'_n = q_n - \frac{1}{3 \cdot 2^n}.$$

Определим функцию $k(t, s)$ следующим образом

$$k(t, s) = \sum_{k=1}^{\infty} \lambda_n \psi_n(t) \psi_n(s), \quad t, s \in [0, 1],$$

где $\{\psi_n\}$ — ортонормированная система в $L_2[0, 1]$ заданная формулой (6). Очевидно, что существует $n_0 \in \mathbb{N}$ такое, что $u(x) < a_{n-1}^{\alpha_1}$ для всех $x \in [0, a_{n-1}]$ при $n > n_0$.

Отсюда при $n > n_0$ получим, что

$$\begin{aligned}\lambda_n \cdot 2^n &= \left(u_n + \frac{1}{n^{\alpha_2}} \cdot \frac{1}{2^n}\right) \cdot 2^n = 2^n \cdot u_n + \frac{1}{n^{\alpha_2}} = 2^n \cdot \sup_{\xi \in [q'_n, q_n]} u(\xi) + \frac{1}{n^{\alpha_2}} \leq 2^n \cdot a_{n-1}^{\alpha_1} + \frac{1}{n^{\alpha_2}} = \\ &= \frac{2^n}{2^{(n-1)\alpha_1}} + \frac{1}{n^{\alpha_2}} = 2 \cdot \left(\frac{2}{2^{\alpha_1}}\right)^{n-1} + \frac{1}{n^{\alpha_2}} = \frac{2}{2^{(\alpha_1-1)(n-1)}} + \frac{1}{n^{\alpha_2}}.\end{aligned}$$

Тогда имеем:

$$k(t, s) \leq \sum_{n \in \mathbb{N}} 9\lambda_n \cdot 2^n \leq 9 \sum_{n=1}^{n_0} \lambda_n \cdot 2^n + 18 \sum_{n=n_0+1}^{\infty} \left(\frac{1}{2^{\alpha_1-1}}\right)^{n-1} + 9 \sum_{n=n_0+1}^{\infty} \frac{1}{n^{\alpha_2}} < \infty, \quad t, s \in [0, 1],$$

т.е. $k(t, s)$ является неотрицательной непрерывной функцией на $[0, 1]^2$.

Пусть K интегральный оператор с ядром $k(t, s)$. Тогда

$$\begin{aligned}(H\psi_n, \psi_n) &= (U\psi_n, \psi_n) - (K\psi_n, \psi_n) = \int_0^1 u(t)|\psi_n(t)|^2 dt - \lambda_n = \\ &= \int_{q'_n}^{q_n} u(t)|\psi_n(t)|^2 dt - \left(u_n + \frac{1}{2^n n^{\alpha_2}}\right) \leq \max_{\xi \in [q'_n, q_n]} u(\xi) \int_{q'_n}^{q_n} \psi_n^2(t) dt - \left(u_n + \frac{1}{2^n n^{\alpha_2}}\right) = \\ &= \max_{\xi \in [q'_n, q_n]} u(\xi) - \left(u_n + \frac{1}{2^n n^{\alpha_2}}\right) = -\frac{1}{2^n n^{\alpha_2}}, \quad n \in \mathbb{N}.\end{aligned}$$

Отсюда и в силу теоремы 3.3 из [13] (о достаточном условии бесконечности дискретного спектр в модели Фридрикса) получим, что оператор H (1) имеет счетное число отрицательных собственных значений.

Литература

- [1] Дынкин Е.М., Набоко С.Н., Яковлев С.И. Граница конечности сингулярного спектра в самосопряженной модели Фридрикса //Алгебра и анализ. — 1991. — Т.3, №2. — С. 77–90.
- [2] Имомкулов С.А., Лакаев С.Н. Дискретный спектр одномерной модели Фридрикса //Докл.АН УзССР. — 1988. — №7. — С. 9–11.
- [3] Ладыженская О.А., Фаддеев Л.Д. К теории возмущений непрерывного спектра //Докл.АН СССР. — 1962. — Т.145, №2. — С. 301–304.
- [4] Лакаев С.Н. О дискретном спектре обобщенной модели Фридрикса //Докл. АН УзССР. — 1979. — №4. — С.9–10.
- [5] Лакаев С.Н. Некоторые спектральные свойства обобщенной модели Фридрикса //Тр.семинара Н.Г.Петровского. — 1986. — №11. — С. 210–238.
- [6] Лакаев С.Н., Минлос Р.А. О связанных состояний кластерного оператора //ТМФ. — 1979. — Т.39, №1. — С. 83–93.
- [7] Минлос Р.А., Синай Я.Г. Исследование спектров стохастических операторов, возникающих в решетчатых моделях газа //ТМФ. — 1970. — Т.2, №2. — С. 230–243.
- [8] Набоко С.Н., Яковлев С.И. Об условиях конечности сингулярного спектра в самосопряженной модели Фридрикса //Функ.анализ и его прил. — 1990. — Т.24, №4. — С. 88–89.
- [9] Павлов Б.С., Петрас С.В. О сингулярном спектре слабо возмущенного оператора умножения // Функ.анализ и его прил. 1970. — Т.4, №2. — С. 54–61.
- [10] Рид Н., Саймон Б. Методы современной математической физики. Т.4: Анализ операторов. — М: Мир, 1982.
- [11] Фаддеев Л.Д. О модели Фридрикса в теории возмущений непрерывного сектора /Краевые задачи математической физики. Сборник работ. Посвящается памяти В.А. Стенлова в связи со столетием со дня его рождения //Тр. МИАН СССР. Т.73. М.-Л.: Наука, 1964. С. 292–313.
- [12] Халмош П. Гильбертово пространство в задачах. — М.: Мир, 1970.
- [13] Эшкабилло Ю.Х. О бесконечности дискретного спектра операторов в модели Фридрикса //Мат.труды. — 2011. — Т.14, №1. — С. 195–211.

- [14] Яковлев С.И. Граница конечности сингулярного спектра в окрестности особой точки операторов модели Фридрихса //Алгебра и анализ. — 1998. — Т.10, №4. — С. 210–237.
- [15] Яковлев С.И. Теорема единственности и сингулярный спектр в модели Фридрихса около особой точки// Алгебра и анализ. — 2003. — Т.15, №1. — С. 215–239.
- [16] Abdullaev J.I., Lakaev S.N. On the spectral properties of the matri-valued Friedrichs model /Many-Particle Hamiltonians: Spectra and Scattering //Adv. Soviet Math.Providence, RI: Amer.Math.Soc., — 1991. — V.5. — P. 1–37.
- [17] Friedrichs K.O. Uber die Spectralzerlegung eines Integral Operators //Math. Ann. — 1938. — V.115, №1. — P. 249–272.

ON INFINITE NUMBER OF NEGATIVE EIGENVALUES OF THE FRIEDRICHS MODEL

Yu.Kh. Eshkabilov

The discrete spectrum of a self-adjoint operator in the framework of the Friedrichs model with a positive symmetrical kernel is studied in this paper. Sufficient conditions for the existence of infinite number of negative eigenvalues in the framework of the Friedrichs model are described.

Keywords: Friedrichs model, spectra, essential spectrum, discrete spectrum.

Yu.Kh. Eshkabilov – National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Tashkent, Uzbekistan, mechanical-mathematical faculty, Doctor of sciences in physics and mathematics, professor, yusup62@mail.ru

УДК 778.38

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБЕСЦВЕЧИВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТА «ДИФФЕН» ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СВЕТОДИОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ ИЗЛУЧЕНИЯ

О. В. Андреева, С. А. Диденко, О. В. Бандюк, А. В. Обрезков

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

olga_andreeva@mail.ru, didenkostas@yandex.ru

PACS 78.67.Sc

Проведено исследование процесса обесцвечивания образцов полимерного регистрирующего материала «Диффен», разработанного для целей объемной голографии. Основное внимание уделено определению зависимости пропускания образцов от времени обесцвечивания, для характеристики которой предложено использовать два основных параметра: характерное время обесцвечивания, определяющее длительность начальной, «быстрой» фазы процесса, и пропускание образца на длине волны обесцвечивания в стабильной фазе процесса. Продемонстрирована результативность такого подхода, позволяющего проводить сравнение результатов, полученных в различных условиях. Показано, что плотность мощности излучения (диапазон изменений $0,2 \div 20$ мВт/см²) в интервале длин волн ($405 \div 470$) нм независимо от длины волны и модификации образцов однозначно определяет характерное время обесцвечивания.

Полученные результаты могут быть использованы при выборе условий проведения процессов, связанных с обесцвечиванием образцов полимерных материалов с диффузионным усилением, содержащих фенантренхинон.

Ключевые слова: регистрирующая среда для объемной голографии, наноккомпозиты, фотообесцвечивание, светодиодные источники излучения.

1. Введение

Наноккомпозит «Диффен» относится к регистрирующим средам для объемной голографии, комплекс основных параметров которых включает высокую разрешающую способность — до нескольких тысяч линий на миллиметр. В связи с этим фотофизические и фотохимические процессы, протекающие при получении голограмм, имеют, как правило, наноразмерные масштабы, и их наблюдение и визуализация стандартными оптико-физическими методиками практически невозможна. Для изучения и характеристики процессов, протекающих в таких средах, необходимо применять методики, использующие сопоставление макропараметров, получаемых традиционными способами измерений, с величинами, которые характеризуют наноразмерные объекты и структуры.

Именно наличие установленных феноменологических закономерностей дает основание для верификации разрабатываемых и предлагаемых математических моделей и теоретических методов описания процессов, происходящих при синтезе образцов и получении голограмм в объемных регистрирующих средах — наноккомпозитах.

Изучение процесса обесцвечивания образцов материала «Диффен» находится в самом начале своего пути. Закономерности процесса обусловлены не только физическими

принципами, определяющими характер протекания процессов, но и условиями синтеза образцов и условиями проведения каждого этапа получения голограмм.

Результаты экспериментов, представленные в данной работе, и их анализ направлены на выявление основных закономерностей процесса обесцвечивания образцов материала, которые необходимы как для отработки режимов получения голограмм, так и для построения теоретических моделей записи и считывания информации в таких средах.

2. Объект исследования

«Диффен» является одной из модификаций полимерных светочувствительных сред на основе фенантренхинона, в которых реализован принцип диффузионного усиления [1–3]. Принципиальная схема получения голограмм на таких средах приведена на рис. 1а. Название «Диффен» (от слов ДИФфузионный и ФЕНантренхинон) позволяет выделить данный материал из ряда других модификаций полимерной среды с диффузионным усилением на основе фенантренхинона: разработчиками предложена технология получения материала, образцы которого имеют определенные голографические и физико-механические параметры, обусловленные режимом синтеза образцов и режимом получения голограмм [1,4,5].

Образцы материала «Диффен» (как и ряд других материалов данной группы) представляют собой твердый раствор фенантренхинона (ФХ) в полиметилметакрилате (ПММА) (рис. 1а, позиция 1). Светочувствительность материала обусловлена способностью ФХ при облучении присоединяться к полимеру, превращаясь в 9,10-дизамещенное производное фенантрена [2]. На рис. 1б (кривая 1) приведен спектр поглощения блочного образца (толщина 0,4 мм, концентрация ФХ $8,5 \cdot 10^{-3}$ М) с явно выраженным максимумом поглощения при $\lambda = 405 \div 410$ нм, который обусловлен наличием ФХ. Под действием излучения ФХ изменяет свою химическую структуру, а образовавшийся фотопродукт (семихиноновый радикал) присоединяется к молекуле ПММА и теряет свою подвижность. Спектр поглощения фотопродукта (ФП) отличается от спектра поглощения ФХ — максимум в видимой области исчезает (рис. 1б, кривая 4). Разница спектров поглощения ФХ и его фотопродукта обуславливает разницу их показателей преломления и определяет эффективность зарегистрированной голограммы скрытого изображения (без воздействия постэкспозиционной обработки) на данной длине волны (см. рис. 1а, позиция 2).

Процесс постэкспозиционного прогрева приводит к перераспределению концентрации неэкспонированных молекул ФХ равномерно по объему образца (рис. 1а, позиция 3), что обеспечивает усиление зарегистрированной интерференционной структуры, сформированной фотопродуктом, то есть происходит «проявление» голограммы. После фиксирования (рис. 1а, позиция 4) образец становится нечувствительным и может быть использован для работы в видимой и ИК областях спектра. Таким образом, получение голограмм на данном материале включает следующие основные этапы:

- Регистрация голограммы излучением с длиной волны в диапазоне $400 < \lambda < 530$ нм (рис. 1а, позиция 2);
- Прогрев образцов в течение 50 часов при температуре 50 °С (рис. 1а, позиция 3);
- Фиксирование голограммы некогерентным излучением с длиной волны в области поглощения ФХ (рис. 1а, позиция 4).

Образцы, которые получают путем блочной полимеризации между двумя формирующими пластинами (так называемые «блочные» образцы), имеют форму дисков диаметром от 20 мм до 60 мм с толщиной (0,4 ÷ 6,0) мм. Разработан режим получения образцов материала [6], позволяющий получать однородные, равномерно прокрашенные пленки размером более 10×10 см с толщиной от 80 мкм до 350 мкм, объемная концентрация ФХ

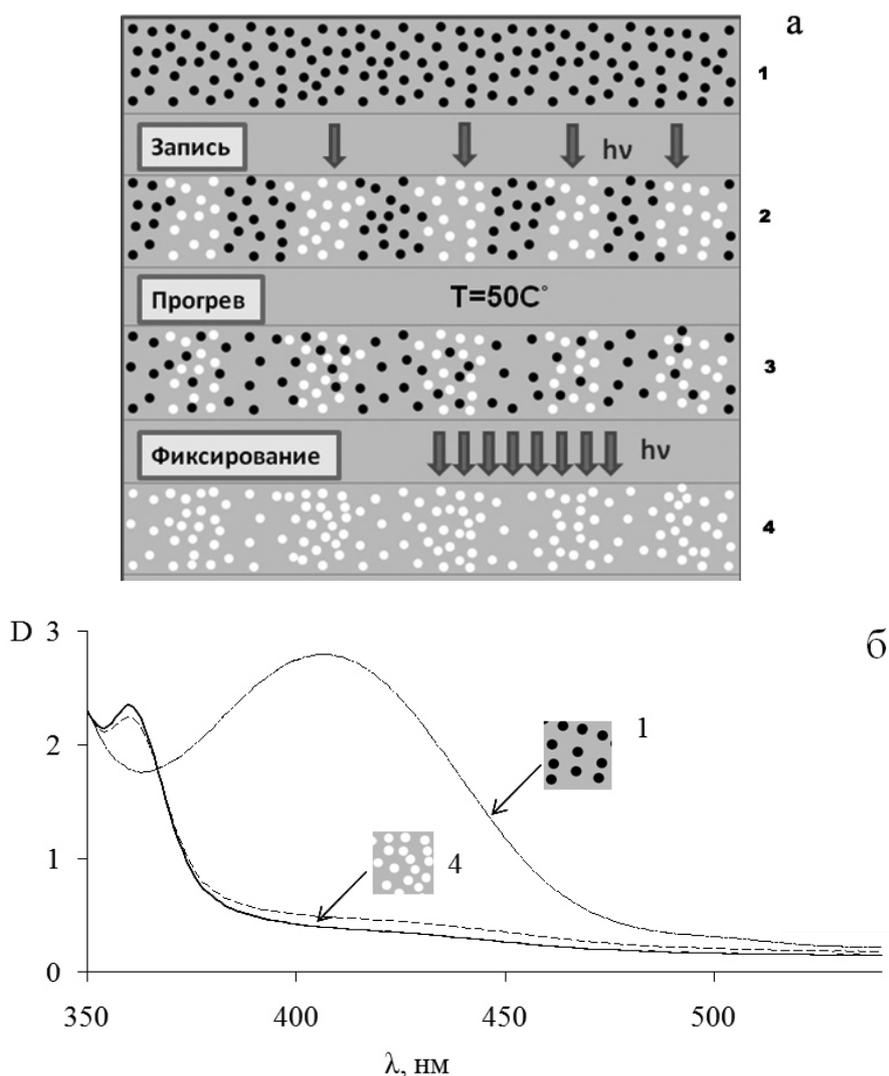


РИС. 1. а) схема, поясняющая процесс получения голограмм-решеток на материале «Диффен»: распределение молекул фенатренхинона (●) и фотопродукта (○) в объеме образца в исходном состоянии (1), после записи голограммы-решетки (2), после прогрева (3), после фиксирования (4); б) спектральная зависимость оптической плотности, D , исходного образца (1) и образца после фиксирования (4): условия фиксирования — $\lambda = 470$ нм (сплошная линия), $\lambda = 405$ нм (штриховая линия); толщина образца (T) — 0,4 мм, плотность мощности обесцвечивающего излучения (E_0) — 16 мВт/см². Измерения оптической плотности проведены на спектрофотометре Evolution 300

в которых в несколько раз выше, чем в блочных образцах. Эластичность пленок позволяет вырезать из них образцы различной формы. Разработанная технология обеспечивает получение объемной концентрации ФХ в пленочных образцах в несколько раз выше, чем в блочных образцах.

Отметим основные особенности материала, обеспечивающие его применение в качестве высокоразрешающего светочувствительного нанокompозита для регистрации информации:

1. Разрешающая способность материала более 3000 мм^{-1} и ограничена размерами молекул ФХ и подвижностью молекул фотопродукта;
2. Область спектральной чувствительности материала $370 \text{ нм} \div 530 \text{ нм}$. Длинноволновая граница чувствительности определена экспериментально: при использовании излучения с длиной волны 532 нм удалось получить голограммы, эффективность которых не превышает 1% [5], в то время как при использовании излучения с $\lambda = 514 \text{ нм}$ (ионный аргоновый лазер) успешно осуществляется запись высокоэффективных голограмм [4]. Коротковолновая граница указанной полосы поглощения определяется тем, что в области $\lambda < 350 \text{ нм}$ значительный вклад в поглощение образца вносит матрица ПММА, и разделить парциальные вклады, вносимые матрицей и фенантрехиноном, не представляется возможным;
3. Возможность получения голограмм скрытого изображения и последующего их усиления в условиях неизменности интерференционной структуры, сформированной на этапе регистрации, что обеспечивает широкий динамический диапазон и возможность получения высокоэффективных наложенных голограмм [7];
4. Возможность получения образцов с толщиной от десятков микрон до нескольких миллиметров;
5. Функция передачи модуляции (частотно-контрастная характеристика) необычна по сравнению с традиционными светочувствительными материалами. В области низких пространственных частот (менее 50 мм^{-1}) получение голограмм на данном материале невозможно; эффективность зарегистрированных голограмм увеличивается с увеличением пространственной частоты голограммы. Использование таких сред может быть весьма полезным при записи информации, требующей исключения низкочастотной составляющей пространственного спектра излучения.

Область длин волн $\lambda > 530 \text{ нм}$ находится вне полосы поглощения ФХ и определяет спектральный диапазон прозрачности неэкспонированных регистрирующих сред данного типа, то есть, область видимого излучения, в которой образцы нечувствительны к воздействию излучения, даже если они содержат неэкспонированные молекулы ФХ в исходном состоянии.

3. Методика проведения эксперимента

Основной характеристикой процесса обесцвечивания исследуемых образцов материала «Диффен» в данной работе являлась зависимость изменения пропускания образца от времени воздействия излучения, оцениваемая на длине волны обесцвечивающего излучения. Получение данной зависимости производилось для разных условий проведения эксперимента, указанных в таблице 1 (см. также рис. 2), на экспериментальном стенде, принципиальная оптическая схема которого изображена на рис. 3а. Разработанный экспериментальный стенд позволяет производить замену источника излучения, в качестве которого были использованы три светодиода с различной длиной волны излучения и шириной спектра излучения от 15 нм до 30 нм (см. рис. 2а и табл. 2) в пределах области поглощения образцов (см. рис. 2б). Изменение плотности мощности обесцвечивающего излучения, E_0 , падающего на образец, производилось регулировкой питания светодиодов.

Кассета для крепления исследуемого образца имела сопряжение с диафрагмой, выделяющей засвечиваемый участок диаметром 5 мм (см. рис. 3б). При обесцвечивании одного участка остальная часть образца оставалась неэкспонированной, не подвергаясь воздействию излучения, т.к. рассеяние в образцах практически отсутствует. На одном образце на различных его участках производились измерения требуемой (искомой) зависимости в различных условиях (см. табл. 1). Регистрация излучения производилась приемником

ТАБЛИЦА 1. Образцы материала «Диффен», использованные в работе, и условия проведения обесцвечивания

Номер п/п	Образцы				Условия обесцвечивания	
	Тип	Толщина	Дата изготовления	Концентрация ФХ (вес, %)	λ_{max} , нм	E_0 , мВт/см ²
1	2	3	4	5	6	7
1	Блочный	1,7 мм	окт. 2010 г.	0,7%	470	0,2÷20
2	Блочный	0,4 мм	окт. 2011 г.	0,7%	405, 470	0,4÷16
3	Блочный	1,2 мм	окт. 2008 г.	0,7%	455	7,5; 20
4	Блочный	0,7 мм	окт. 2008 г.	0,7%	455	7,2; 20
5	Пленочный	0,18 мм	июль 2010 г.	4,0%	405, 455, 470	2; 7,2; 20

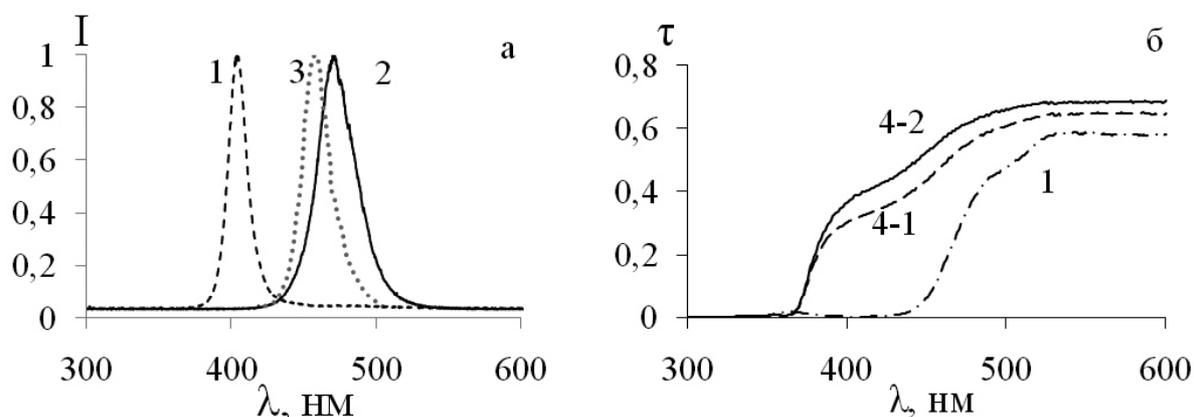


РИС. 2. а) спектры излучения светодиодов, используемых в качестве источников излучения различного спектрального состава: $\lambda_{max} = 405$ нм (1), 470 нм (2), 455 нм (3); б) спектральная зависимость пропускания (τ) исходного образца (кривая 1) и образца после фиксирования в различных условиях: при $\lambda_{max} = 405$ нм, $E_0 = 16$ мВт/см² — штриховая линия, 4-1; при $\lambda_{max} = 470$ нм, $E_0 = 16,5$ мВт/см² — сплошная линия, 4-2; толщина образца 0,4 мм; обозначения кривых 1 и 4 соответствуют позициям рис. 1а. Измерения пропускания образцов проведены на спектрофотометре Evolution 300

излучения (ПИ), в качестве которого использовался измеритель мощности лазерного излучения фирмы «Orhir», включающий фотодиодный сенсор PD-300 и мультиметр NOVA-II, подключенный к компьютеру. Используемая программа позволяла проводить регистрацию данных в течение всего времени обесцвечивания образцов — от нескольких десятков минут до нескольких часов. В процессе исследования на данном стенде проводилось измерение мощности излучения на данной длине волны (P_λ) в течение всего процесса обесцвечивания, t — $P_\lambda(t)$. Как правило, зависимость $P_\lambda(t)$ имеет вид, представленный на рис. 4а, типичный для данного процесса — быстрый рост мощности излучения за образцом в начальный период облучения и выход на уровень «насыщения», при котором, в зависимости

ТАБЛИЦА 2. Дополнительная информация об используемых светодиодах

№ п/п	λ_{max} , нм	Информация изготовителя				Измерения авторов	
		Тип источника излучения	Рабочие параметры			Мощность излучения, мВт	Полуширина спектра излучения, нм
			Напряжение питания, В	Ток, мА	Температура		
1	405	на алюминиевой подложке	3,2	≤ 350	25 °С	8	15
2	455	на алюминиевой подложке	≤ 4	≤ 350	25 °С	30	22
3	470	в стеклянной колбе	≤ 4	≤ 350	25 °С	16	30

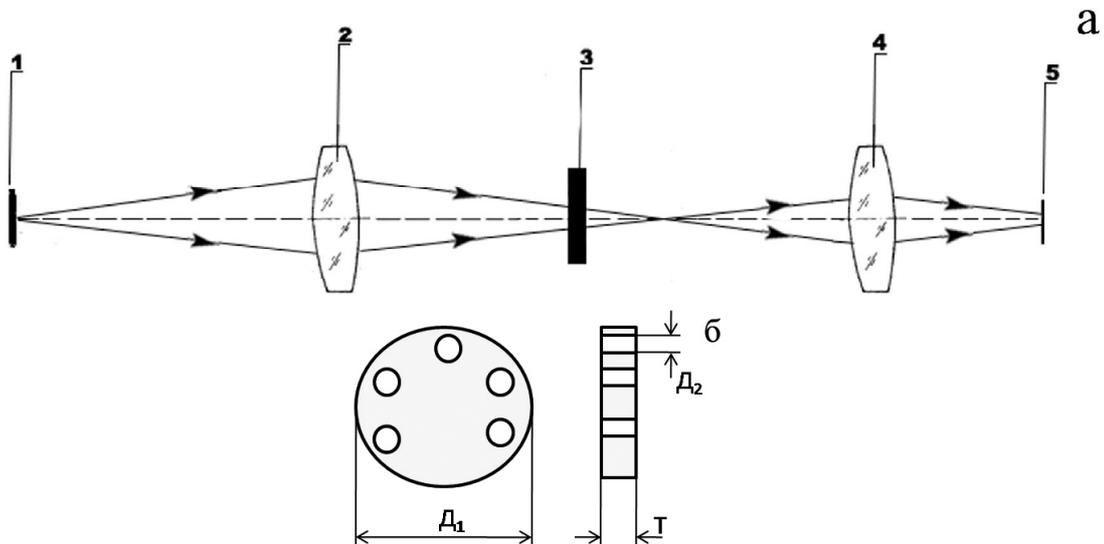


РИС. 3. а) оптическая схема стенда для исследования процесса обесцвечивания: 1 — источник излучения; 2, 4 — линзы; 3 — исследуемый образец; 5 — приемник излучения; б) вид исследуемого образца в двух проекциях: D_1 — диаметр образца, D_2 — диаметр засвеченного участка, T — толщина образца

от свойств образца и условий обесцвечивания, изменение мощности излучения, прошедшего образец либо практически не происходит, либо происходит очень медленно по сравнению с начальным периодом.

В качестве основных параметров при изучении процесса обесцвечивания кроме длины волны и спектрального интервала обесцвечивающего излучения использовалась плотность мощности излучения, освещающего образец: $E_0 = P_\lambda/S$, где P_λ — мощность излучения, падающего на поверхность образца, S — площадь поверхности исследуемого участка.

Состояние образца оценивалось по изменению его пропускания, τ_λ , на данной длине волны: $\tau_\lambda = (P_\lambda)_{\text{прош}}/(P_\lambda)_{\text{пад}}$, где $(P_\lambda)_{\text{прош}}$ — мощность излучения, прошедшего образец,

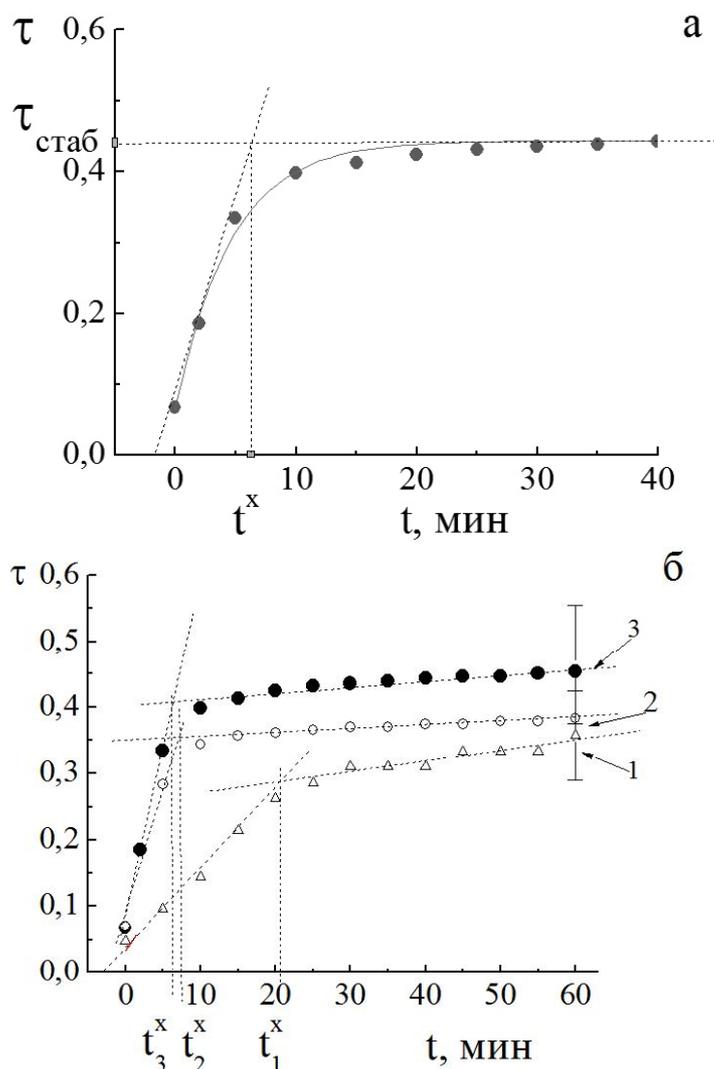


РИС. 4. Изменение пропускания образца (τ) в процессе обесцвечивания при использовании излучения с $\lambda_{max} = 470$ нм: а) аппроксимация зависимости $\tau(t)$ двумя прямыми (пунктир): t^x — характерное время обесцвечивания, $\tau_{\text{стаб}}$ — пропускание образца в стабильном состоянии; б) зависимости, полученные при использовании разной плотности мощности обесцвечивающего излучения: $E_0 = 2, 1$ мВт/см² (1), 7,6 мВт/см² (2), 8,8 мВт/см² (3). Толщина образца 1,7 мм

регистрируемая приемником излучения, $(P_\lambda)_{\text{пад}}$ — мощность излучения, падающего на образец. Измерения $(P_\lambda)_{\text{пад}}$ проводились в данной схеме в отсутствие образца — контроль осуществлялся до начала процесса и после его окончания.

4. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Типичный вид зависимости, характеризующей изменение пропускания образцов при их обесцвечивании, представлен на рис. 4а: пропускание образца резко изменяется в начальный период процесса и затем выходит на максимальный уровень, характеризующий пропускание образца на данной длине волны в стабильном состоянии, которое в дальнейшем под действием излучения уже не изменяется. Для проведения сравнительного анализа

экспериментальных результатов, полученных при использовании различных образцов в различных условиях обесцвечивания такую зависимость удобно аппроксимировать двумя прямыми, как это показано на рис. 4а пунктиром. Первая пунктирная прямая определяет быстрый рост пропускания образца, характерный для начального периода обесцвечивания, и ее наклон к оси времени определяется скоростью преобразования молекул ФХ в ФП при данных условиях обесцвечивания, основными из которых являются длина волны, λ , и плотность мощности обесцвечивающего излучения, E_0 . Вторая прямая характеризует поведение образца в достаточно стабильной фазе процесса, в продолжение которой под действием излучения практически не происходит изменений пропускания, либо эти изменения незначительны по сравнению с изменениями в начальной, «быстрой», фазе. Точка пересечения пунктирных аппроксимирующих прямых задает два параметра: t^x — характерное время обесцвечивания, определяющего длительность «быстрой» фазы процесса обесцвечивания, и $\tau_{\text{стаб}}$ — пропускание образца в стабильной фазе процесса, при которой пропускание близко к максимально достижимым значениям пропускания образца при данной длине волны обесцвечивающего излучения.

Таким образом, типичный процесс обесцвечивания можно характеризовать двумя основными параметрами — $\tau_{\text{стаб}}$ и t^x , что и было использовано при проведении дальнейших исследований для сравнения экспериментальных данных, полученных в разных условиях.

Изучение процесса обесцвечивания проводилось на основе анализа экспериментальных данных, представляемых зависимостью $\tau(t)$, полученной для разных образцов в различных условиях проведения обесцвечивания — см. таблицу 1. Одним из главных параметров, определяющих эти условия, является плотность мощности обесцвечивающего излучения — E_0 .

На рис. 4б приведены три зависимости, полученные в процессе обесцвечивания образца толщиной 1,7 мм при использовании обесцвечивающего излучения одного спектрального состава, но различной мощности. Как видно, в данных условиях проявляется влияние плотности мощности излучения на достижение максимальных значений пропускания, $\tau_{\text{стаб}}$: при малых значениях плотности мощности обесцвечивающего излучения после начального быстрого изменения пропускания образца за период времени (t^x), происходит дальнейший очень медленный рост пропускания образца. Таким образом, вторая аппроксимирующая пунктирная прямая может не быть параллельной оси времени, а составляет с ней небольшой угол. Как показал дальнейший анализ экспериментальных данных, полученных в различных условиях проведения процесса обесцвечивания, наклон данной аппроксимирующей прямой увеличивается с увеличением толщины образца и стремится к нулю при увеличении плотности мощности обесцвечивающего излучения.

Проведенные эксперименты показали, что параметр $\tau_{\text{стаб}}$ зависит не только от плотности мощности излучения, но и ряда других параметров, таких как длина волны обесцвечивающего излучения и толщина образца. На рис. 5 приведены экспериментальные результаты, демонстрирующие зависимость $\tau_{\text{стаб}}(E_0)$ при использовании обесцвечивающего излучения с $\lambda_{\text{max}} = 470$ нм и $\lambda_{\text{max}} = 405$ нм для образцов блочного типа различной толщины. Обнаружено, что в исследованном диапазоне $0 < E_0 < 20$ мВт/см² стабильное пропускание, $\tau_{\text{стаб}}$, образца толщиной 0,4 мм выше, чем у образца толщиной 1,7 мм и не зависит от плотности мощности излучения, в то время как для образца толщиной 1,7 мм наблюдается увеличение $\tau_{\text{стаб}}$ при увеличении E_0 . Однако, при $E_0 > 15$ мВт/см² в пределах погрешности измерения $\tau_{\text{стаб}}$ одинакова для обоих образцов. Этот результат физически понятен, т.к. при определенной величине E_0 все молекулы ФХ преобразуются в ФП, а пропускание образца на данной длине волны определяет не толщина образца (ПММА не обладает поглощением в видимой области спектра), а эффекты на поверхностях образца,

связанные с переотражением излучения на границах раздела и рассеянием на дефектах поверхности, которые напрямую не связаны с толщиной образца.

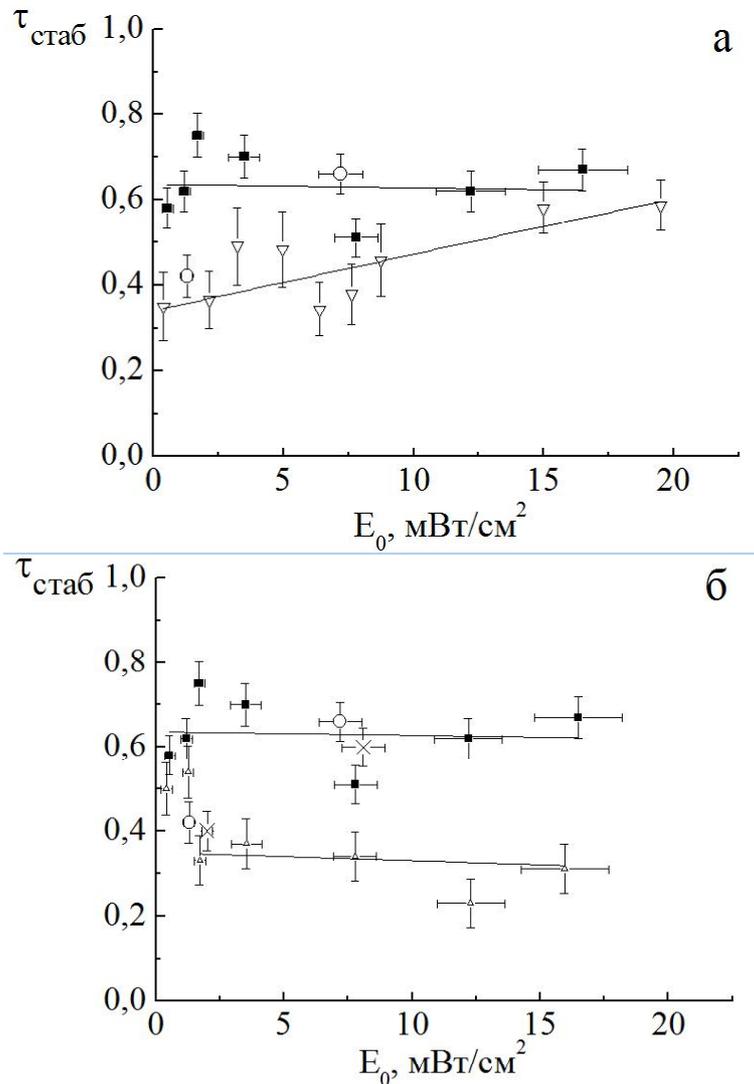


РИС. 5. Зависимость пропускания образцов различного типа в стабильном состоянии ($\tau_{\text{стаб}}$) от плотности мощности излучения (E_0): а) при использовании излучения с $\lambda_{\text{max}} = 470$ нм и образцов блочного типа с различной толщиной; б) при обесцвечивании образца блочного типа излучением с различной длиной волны. Образец толщиной 0,4 мм при $\lambda_{\text{max}} = 470$ нм (■), при $\lambda_{\text{max}} = 405$ нм (Δ); образец толщиной 1,7 мм при $\lambda_{\text{max}} = 470$ нм (∇); образец пленочного типа толщиной 0,18 мм при $\lambda_{\text{max}} = 470$ нм (\circ), при $\lambda_{\text{max}} = 405$ нм (\times). Сплошные линии — аппроксимация методом наименьших квадратов для образцов блочного типа

Зависимость $\tau_{\text{стаб}}$ от λ_{max} особенно заметно проявляется при использовании излучения, спектр которого находится вблизи максимума полосы поглощения образца — в коротковолновой области видимого спектра, как это видно из приведенных на рис. 5б экспериментальных данных. Разница в спектрах пропускания участков одного образца, обесцвеченных излучением с различной длиной волны, поясняет рис. 2б. При использовании обесцвечивающего излучения с $\lambda_{\text{max}} = 405$ нм (рис. 2б, кривая 4–1) пропускание

полностью обесцвеченного образца в видимой области спектра ($\lambda > 400$ нм) несколько меньше, чем при обесцвечивании излучением с $\lambda_{max} = 470$ нм. Это свидетельствует о том, что при использовании излучения коротковолновой области спектра фотохимические реакции и фотопродукты преобразования фенантренхинона несколько отличаются от ситуации, при которой используется более длинноволновая область спектра. Авторы работы [2], специалисты по исследованию фотопревращений ФХ, не рекомендовали использовать для фиксации светочувствительных образцов излучение с $\lambda < 430$ нм. Проведенные эксперименты подтвердили правильность данной рекомендации, которая важна для практического использования образцов материала «Диффен» — проведения фиксации голограммных оптических элементов.

Другой важный для практики параметр процесса обесцвечивания — характерное время обесцвечивания, t^x , определяющее время фиксации голограмм при их получении на образцах данного материала. Зависимость $t^x(E_0)$, демонстрирующая зависимость характерного времени обесцвечивания, t^x , от плотности мощности обесцвечивающего излучения, E_0 , при различных условиях эксперимента и включающая все экспериментальные результаты, полученные при исследовании образцов на данном стенде, приведена на рис. 6. Очевидно, что указанная зависимость представляет собой (в пределах погрешности измерений) ярко выраженную феноменологическую закономерность, объединяющую все имеющиеся экспериментальные данные, полученные по единой методике при использовании образцов различного типа и светодиодных источников излучения различного спектрального состава (в пределах полосы поглощения, определяющей чувствительность исследуемых образцов). Данная закономерность может быть полезна при выработке режима фиксации голограмм, так как позволяет производить выбор оптимальных условий проведения фиксации для образцов любого типа и толщины, независимо от длины волны обесцвечивающего излучения.

5. Заключение

Проведено исследование процесса обесцвечивания образцов материала «Диффен» блочного и пленочного типов при использовании светодиодных источников излучения различного спектрального состава, находящегося в пределах полосы поглощения образцов.

Использован экспериментальный стенд и оптическая схема, позволяющие производить измерения и контролировать параметры образцов в течение длительного времени, а также обеспечивать возможность смены источника излучения и регулировку плотности мощности обесцвечивающего излучения при проведении экспериментов.

Предложено для характеристики процесса обесцвечивания использовать два параметра, определяющих важную для практики зависимость пропускания образца от времени его обесцвечивания: характерное время обесцвечивания, t^x , определяющее длительность начальной, «быстрой» фазы процесса; и пропускание образца на длине волны обесцвечивания в стабильной фазе процесса, $\tau_{стаб}$. Продемонстрирована результативность такого подхода, позволяющего проводить сравнение результатов, полученных в различных условиях.

Показано, что плотность мощности излучения (диапазон изменений $0,2 \div 20$ мВт/см²) в интервале длин волн ($405 \div 470$) нм независимо от длины волны и модификации образцов однозначно определяет характерное время обесцвечивания. Выявленная феноменологическая закономерность полезна при выборе условий проведения процессов, связанных с обесцвечиванием образцов полимерных материалов на основе ФХ и может быть использована при разработке режимов записи и фиксации голограмм, полученных на образцах материала «Диффен», и при аналитическом описании процесса

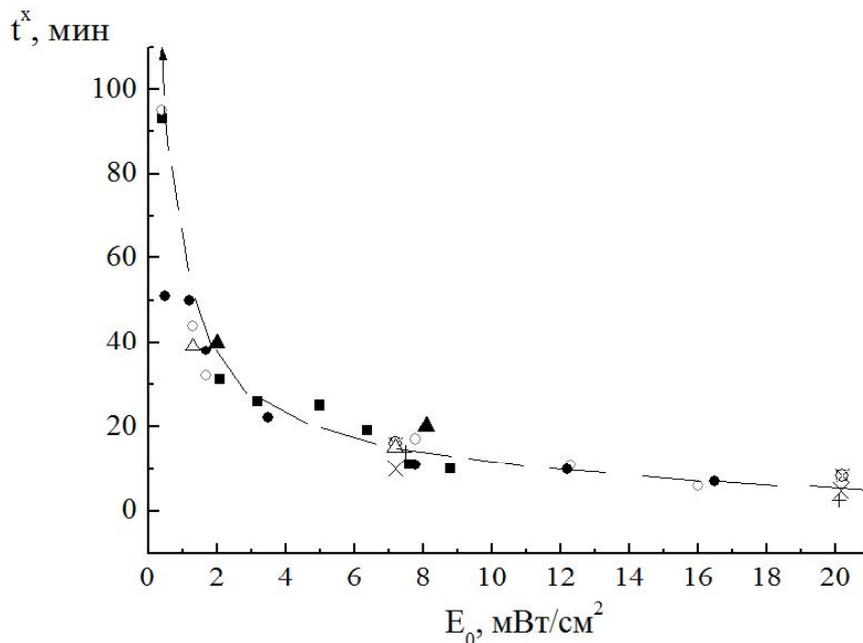


РИС. 6. Зависимость характерного времени обесцвечивания (t^x) от плотности мощности излучения (E_0) для исследованных образцов и использованных источников излучения. Блочные образцы: $T = 0,4$ мм при $\lambda_{max} = 405$ нм (\circ), при $\lambda_{max} = 470$ нм (\bullet); $T = 0,7$ мм при $\lambda_{max} = 455$ нм (\times); $T = 1,2$ мм при $\lambda_{max} = 455$ нм ($+$); $T = 1,7$ мм при $\lambda_{max} = 470$ нм (\blacksquare); пленочный образец ($T = 0,18$ мм) при $\lambda_{max} = 405$ нм (\triangle), при $\lambda_{max} = 455$ нм (\otimes), при $\lambda_{max} = 470$ нм (\blacktriangle). Пунктирная кривая демонстрирует характер процесса

получения голограмм на образцах полимерных материалов с диффузионным усилением, содержащих фенантренхинон.

Литература

- [1] Andreeva O.V., Bandyuk O.V. Light-Sensitive Media-Composites for Recording Volume Holograms Based on Porous Glass and Polymer // Holograms – Recording materials and Applications. – 2011. – P. 45–70.
- [2] Черкасов А.С., Шелехов Н.С., Бандюк О.В. и др. Спектроскопические и фотохимические свойства фенантренхинона в кварцодных пористых стеклах // Оптика и спектр. – 1991. – Т. 71, № 2. – С. 344–350
- [3] Вениаминов А.В., Гончаров В.Ф., Попов А.П. Усиление голограмм за счет диффузионной деструкции противofазных периодических структур // Оптика и спектр. – 1991. – Т. 70, № 4. – С. 864–868.
- [4] О.В.Андреева, О.В.Бандюк, А.А.Парамонов, и др. Объемные пропускающие голограммы в полимерной среде с фенантренхиноном // Оптический журнал. – 2000. – Т. 67, № 12. – С. 27–33.
- [5] Н.В.Ионина, О.В.Андреева, О.В.Бандюк. Особенности записи голограмм в полимерной среде «Диффен» наносекундными лазерными импульсами // Оптический журнал. – 2005. – Т. 72, № 11. – С.91–92.
- [6] Андреева О.В., Бандюк О.В., Парамонов А.А., Андреева Н.В. Полимерный регистрирующий материал пленочного типа для голографии // Научно-технический вестник ИТМО. – 2006. – Вып. 34. – С. 34–37.
- [7] Андреева О.В., Бандюк О.В., Парамонов А.А., и др. Высокоэффективные мультиплексные голограммы на полимерном материале «Диффен» // Оптический журнал. – 2006. – Т. 73, № 9. – С. 60–63.

BLEACHING PROCESS OF DIFPHEN NANOCOMPOSITE STUDIED WITH THE USE OF LED LIGHT SOURCES

O.V. Andreeva, S.A. Didenko, O.V. Bandyuk, A.V. Obrezkov

The bleaching process of samples of the polymer recording material «Difphen» has been studied. Material Difphen is developed for the purpose of the volume holography. It was proposed to characterize the bleaching process conducted under different conditions, using two parameters that determine how transmittance of samples depends on time of bleaching.

Keywords: recording medium for volume holography, nanocomposites, photobleaching, LED light sources.

O.V. Andreeva – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, Department of Photonics and Optical Informatics, associate professor, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Research Fellow, olga_andreeva@mail.ru

S.A. Didenko – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, Student, Bachelor of technique and technology, didenkostas@yandex.ru

O.V. Bandyuk – Lumex Instruments, Research Fellow, Bandyuk@yandex.ru

A.V. Obrezkov – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, Student, Master of technique and technology, obrezkovand@gmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СТРУКТУРАХ InAs/AlSb В РЕЖИМЕ КВАНТУЮЩИХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ

М. М. Афанасова, В. А. Степанов, М. А. Коржавчиков

Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина, Рязань, Россия

m.afanasova@rsu.edu.ru

Выполнены исследования осцилляций поперечного магнитосопротивления $\rho_{xx}(B)$ для образцов InAs/AlSb с различным уровнем легирования при температурах $T=(4\div 28)\text{K}$. На основе анализа магнитолевой зависимости амплитуды $\rho_{xx}(B)$ установлена динамика формирования разрушения квантования Ландау. Выделены компоненты электрон-электронного, электрон-фононного взаимодействия и выполнены оценки времен релаксации $\tau_q(\tau_{ee}, \tau_{e-ph})$. На основе физической модели взаимодействия электронов выявлена роль электрон-фононной релаксации как фактора, стабилизирующего процесс разрушения квантования Ландау. Экспериментальная нелинейная зависимость $\tau_q(T)$ объяснена рассеянием электронов на пьезоэлектрическом и деформационном потенциале акустических фононов и конкуренцией каналов внутриподзонного и межподзонного рассеяния. Установлена параметрическая зависимость квантового времени релаксации от магнитного поля $\tau_q \propto B^{-0.6}$.

Ключевые слова: двумерный электронный газ, время релаксации, электрон-фононное взаимодействие, магнитотранспорт.

1. Введение

Эффекты взаимодействия частиц до настоящего времени являются фундаментальным методом исследования композитных наноструктур. Это связано с тем, что электрон-электронные и электрон-фононные взаимодействия играют определяющую роль в кинетических эффектах. Среди наиболее значимых следует отметить эффект затухания квантования Ландау. Уширение уровней Ландау приводит к ограничению амплитуды осцилляций Шубникова де Газа (ШдГ) и определяет малоугловое рассеяние электронов. При низких температурах в структурах с двумерным (2D) и квазидвумерным (Q2D) электронным газом эффективными рассеивающими центрами электронов являются шероховатости гетерограниц и ионизированные примеси [1].

В настоящей работе проведено детальное изучение всех видов взаимодействия с 2D и Q2D электронным газом внутри квантовой системы. Большое внимание уделяется изучению релаксационных процессов носителей тока в образцах с тонкой структурой энергетического спектра. На основе физической модели электрон-электронных взаимодействий рассмотрена динамика разрушения квантования Ландау. Показано, что температурные особенности можно объяснить взаимодействием электронов с пьезоэлектрическими и деформационными акустическими фононами. Определено, что электрон-фононная релаксация стабилизирует процесс разрушения квантования Ландау.

2. Образцы, методы исследования и результаты

Гетероструктуры были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Технология изготовления структур описана в работе [2]. Слоевая архитектура наноструктуры AlSb(Te⁺)/InAs/AlSb(Te⁺) представлена на рис.1.

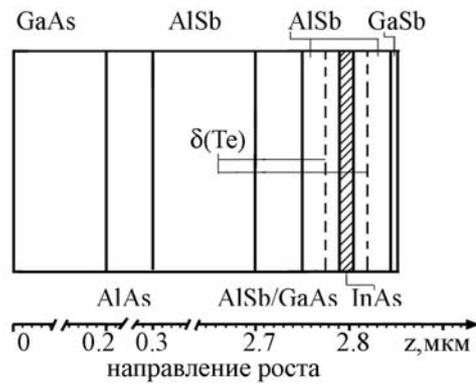


Рис. 1. Слоевая архитектура структуры $\text{AlSb}(\delta - \text{Te}^+)/\text{InAs}/\text{AlSb}(\delta - \text{Te}^+)$

Квантовая яма (КЯ) сформирована в виде слоя InAs толщиной 15 нм, заключенного между барьерными слоями AlSb по 40 нм каждый. Структура заканчивалась закрывающим слоем GaSb (6 нм). Источником электронов в нелегированных образцах являются поверхностные уровни в покрывающем слое GaSb и глубокие донорные уровни в барьерных слоях короткопериодной решетки AlAs/AlSb. В легированных образцах электроны в КЯ InAs поставлялись из двух δ -слоев Te^+ , расположенных на расстоянии 15 нм от гетерограницы InAs/AlSb (образцы №2 – 4).

Двумерный и квазидвумерный электронный газ реализуется в потенциальной яме, образованной дном зоны проводимости InAs и запрещенными зонами полупроводника AlSb, создающих потенциальный барьер. Зонная диаграмма композитной наноструктуры рассчитана методом согласованного решения уравнений Шредингера и Пуассона (рис.2). Электронные состояния вычислены в аппроксимации эффективной массы. При вычислении учитывалась непараболичность зоны проводимости InAs по графику зависимости эффективной массы от концентрации $m^* (n_s)$ [2].

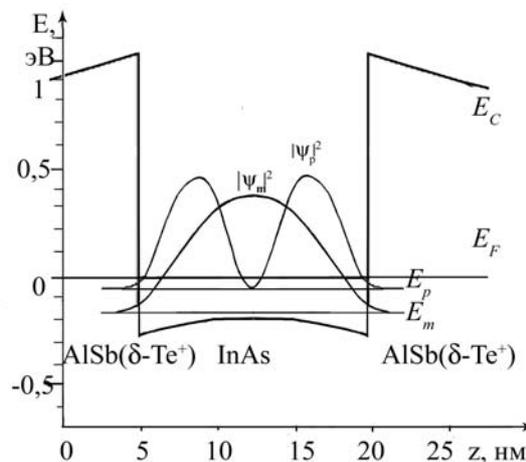


Рис. 2. Зонная диаграмма структуры $\text{AlSb}(\delta - \text{Te}^+)/\text{InAs}/\text{AlSb}(\delta - \text{Te}^+)$

В качестве экспериментальных результатов в данной работе использовались осцилляции поперечного магнитосопротивления, которые позволяют изучать механизмы нелинейности в магнитном поле $=0 \div 7$ Тл. Концентрация электронов исследуемых образцов составила $(5.9 \div 42.7) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Методика исследования осцилляций ШдГ известна и позволяет определить ряд кинетических параметров [3]. В данной работе основными информационными параметрами являются: подвижность носителей μ , транспортное τ_t время и квантовое время рассеяния τ_q . Результаты исследования представлены в виде графиков: зависимости амплитуды осцилляций от обратного магнитного поля $\ln \delta(1/B)$ для образцов №1 (рис.3), №2, №3, №4 (рис.4) и зависимости квантового времени релаксации от температуры для образца №1 (рис.5), №2 (рис.6).

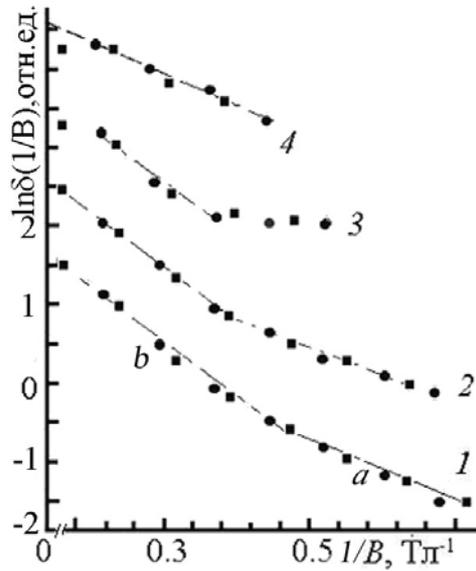


Рис. 3. Зависимость амплитуды осцилляций от обратного магнитного поля для образцов с $n_s = (6.05 \pm 0.05) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ при T , К: 1 – 4.2, 2 – 10.2, 3 – 20.2, 4 – 28.6.

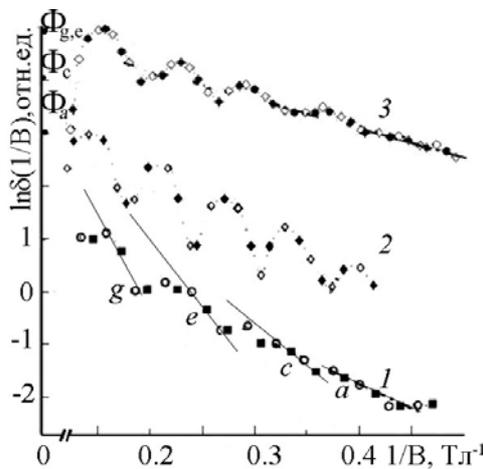


Рис. 4. Зависимость амплитуды осцилляций $\ln \delta(1/B)$ от обратного магнитного поля $1/B$ основной E_m подзоны для образцов с концентрацией $n_s \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$: 1 – 2.4, 2 – 3.6, 3 – 4.2. $T = 4.2$ К

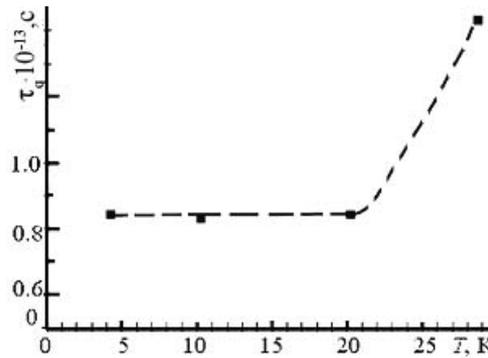


Рис. 5. Зависимость квантового времени релаксации электронов от температуры для образцов с концентрацией $n_s = (6.05 \pm 0.05) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$

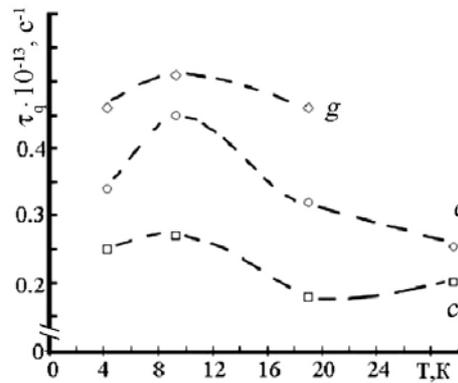


Рис. 6. Зависимость квантового времени релаксации τ_q участков (g, e, c) на зависимости $\delta(1/B)_{T=const}$ от температуры для образца №2 $n_s = 2.4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

Детальный анализ представленных графиков позволяет выявить следующие факты:

1. на рис.3 наблюдается отсутствие зависимости квантового времени релаксации от магнитного поля $B \neq 3$ Тл. Изменение угла наклона функции $\ln \delta(1/B)$ в области магнитных полей $B = 3$ Тл ($1/B = 0.33 \text{ Тл}^{-1}$) проявляет скачкообразное изменение квантового времени рассеяния τ_q для структуры с основной E_m подзоной.

2. на рис.4 для всех образцов при заполнении электронами основной E_m подзоны и возбужденной E_p подзоны наблюдается осциллирующая зависимость $\tau_q(B)$ (рис.4). Аппроксимация линейных участков «a, c, e, g» на ось $\ln \delta(1/B)$ при $B = 0$ определяет положение полюсов $\Phi_{a,c,e,g}$, а угол наклона прямых $-\tau_q(B)$. На рис.4 продемонстрировано смещение полюса $\Phi_{a,c}$ относительно $\Phi_{e,g}$ в области $1/B \geq 0.3 \text{ Тл}^{-1}$ при $T = 4.2 \div 20.2 \text{ К}$.

3. Отсутствие зависимости $\tau_q(T)$ (рис.5) в области $4.2 < T < 20.2 \text{ К}$ для образца №1 и резкое до 2^x раз увеличение при $T = 28.6 \text{ К}$.

4. Немонотонная зависимость $\tau_q(T)$ (рис.6) для образца №2.

Для объяснения физической природы этих результатов были установлены основные механизмы рассеяния 2D и Q2D электронов и условия их реализации. Далее выполнен анализ параметров и условий опыта относительно режимов и каналов взаимодействия. Экспериментальные данные и результаты расчетов сведены в таблицах 1 и 2.

Приняты обозначения: n_s — концентрация электронов, E_F — энергия Ферми, m^* — эффективная масса, $k_{F_{m,p}}$ — фермиевский волновой вектор, $d_{m,p}$ — ширина квантовой ямы

ТАБЛИЦА 1. Параметры двумерного электронного газа в образцах InAs/AlSb

№ образца	1	2		3		4		
	Компонент							
Параметр	«m»	«m»	«p»	«m»	«p»	«m»	«p»	
$n_s \cdot 10^{11}, \text{см}^{-2}$	6.1	18.0	6.0	27.0	11.1	6.18	37.6	
$E_F, \text{мэВ}$	100	137		194		210		
$E_{m,p}, \text{мэВ}$	54	32	102	57	137	48	183	
$2\pi/d_{m,p}, 10^6 \text{см}^{-1}$	4.2							
$\sqrt{8m * s^2(E_F - E_{m,p})}, \text{К}$	14	21.9	12.8	27.1	17.5	31.3	12.7	
$k_{Fm,p}, 10^6, \text{см}^{-1}$	2	3.4	1.9	4.1	2.6	4.9	2	
$kT/\hbar s, 10^6 \text{см}^{-1}$	4.3	4(T=12.8K)		5.3(=17.5K)		4(T=12.7K)		
$r = (\varepsilon E_F / 6e^2 n_s)^{1/2}, 10^{-6} \text{см}$	2	1.6		1.3		1.2		
$N_D \cdot 10^{18}, \text{см}^{-3}$	—	0.86		2.0		2.4		
m^*/m_e	0.033	0.042		0.048		0.053		

на уровнях размерного квантования $E_{m,p}$ (15 нм), s — скорость звука. В оценках использовано значение $s = 4.28 \cdot 10^3$ м/с [4], r — радиус действия потенциала, $\varepsilon(\varepsilon_0)$ — диэлектрическая проницаемость вещества (вакуума), e — заряд электрона, \hbar — постоянная Планка, N_D — концентрация ионов Te^+ .

3. Механизмы рассеяния

Доминирующие механизмы рассеяния в структурах AlSb/InAs/AlSb исследованы в ранних работах [1]. Установлено, что основным механизмом рассеяния, ограничивающим подвижность, и соответственно транспортное время релаксации является рассеяние на ионах примеси, а малоугловое ограничено рассеянием на шероховатостях гетерограниц. Однако, необходимо учитывать каждый из механизмов вносит вклад в рассеяние и на большие и на малые углы. В этом случае времена релаксации отличаются коэффициентами. В процессах уширения квантовых уровней основную роль играет рассеяние на областях действия внешнего потенциала, когда их размеры Λ соизмеримы с размерами магнитной длины носителей тока $\ell(B) = \sqrt{\frac{\hbar c}{eB}}$, но не превосходят радиус действия потенциала $r = (\varepsilon E_F / 6e^2 n_s)^{1/2}$, что соответствует условию: $r \geq \Lambda \geq \ell(B)$.

Для структур AlSb/InAs/AlSb размер дефектов составляет $\Lambda = 140 \text{ \AA}$, $\delta = 5.5 \text{ \AA}$ [4]. Условие, при котором дефекты являются эффективными рассеивателями на малые углы, выполняется для образцов №1, №2 и частично для №3, №4 образцов (таблица 1), где $\Lambda \approx r$ возмущение, создаваемое дефектами частично экранируется в области магнитных полей $3 \div 7$ Тл, где $\ell(B) = (1.4 \div 2.6) \cdot 10^{-6}$ см. Изменение эффективности рассеяния отражает квантовый параметр τ_q .

В образце №1, наиболее простом для исследования взаимодействий, в котором заполнена только одна подзона размерного квантования было обнаружено скачкообразное изменение $\tau_q(B)$ в поле $B \approx 3$ Тл. Применяв условие эффективного рассеяния определяем, что на графиках Дингла в области магнитных полей ≈ 3 Тл ($1/B \approx 0,33 \text{ Тл}^{-1}$) должно наблюдаться изменение угла наклона. При $B > 3$ Тл, эффективность рассеяния изменяется т.е. $\tau_q^a < \tau_q^b$. Скачкообразное изменение квантового времени релаксации (рис.3) наблюдается впервые для структур с одной заполненной подзоной размерного квантования в диапазоне температур $= (4.2 \div 20.2) \text{ К}$.

Для структур с двумя заполненными подзонами (E_m, E_p) это условие эффективности рассеяния $\tau_q(B)$ также выполняется. На рис.4 зависимость $\ln \delta(1/B)$ имеет осциллирующий вид и аппроксимация графиков линейными участками дает возможность определить квантовое время рассеяния $\tau_q^{a,c,e,g}(B)$ только на некоторых интервалах B : $\tau_q^a > \tau_q^c > \tau_q^g > \tau_q^e$. В области магнитных полей $B > 3$ Тл происходит смещение полюса $\Phi_{a,c}$ относительно $\Phi_{g,e}$, что свидетельствует о смене доминирующего механизма рассеяния или изменении вклада этого механизма в релаксационные процессы. Отметим, что для образца №4 этой закономерности не наблюдается, вероятно, в связи с включением в этой области магнитных полей в процесс рассеяния эффектов расщепления уровней основной и возбужденной подзон размерного квантования.

В данной работе проведен теоретический расчет квантового и транспортного времени релаксации с использованием следующих формул [5]:

$$\tau_q = \frac{(k_F \cdot \Lambda)^2}{3} \cdot \frac{\hbar^3}{2m^*e^2(\delta\Lambda F)^2 I_2(k_F \Lambda/2)} \quad (1)$$

При условии $k_F \lambda \gg 1$. Здесь $F = e(n_s + N_A W_2)/4\pi\epsilon_0$ – встроенное электрическое поле на гетерогранице, W_2 – толщина области пространственного заряда в слое AlSb, k_F – волновой вектор Ферми, δ, Λ – геометрические размеры шероховатостей на гетерогранице, $m^*(e)$ – эффективная масса (заряд) электрона. Функция $I_2(\beta)$ определена в работе [6] в случае слабого экранирования ($E_F \gg E_B, kT \ll \sqrt{8m^*s^2 E_B}$)

$$I_2(\beta) = 0.5 \int_0^1 \sqrt{1-x^2} \exp[-(1-x^2)\beta^2] dx \quad (2)$$

N_A – концентрация акцепторов ($\approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$),

При $4k_F L \gg 1$ ионизированные примеси в слое AlSb удалены от Q2D электронного газа на расстояние от $L_1 = z_0 + d_{sp}$ до $L_1 + W_1$. Транспортное время релаксации рассчитывается по формуле:

$$\tau_t = (2k_{Fm,p} L)^2 \cdot \frac{64\pi\hbar^3 \epsilon^2 (2\pi n_s)^{3/2}}{e^4 m^* N_D k_F^2 [L_1^{-2} - (L_1 + W_1)^{-2}]} \quad (3)$$

Где N_D – концентрация доноров в слое AlSb (табл.1.), q_s – волновой вектор Томаса-Ферми, W_1 – ширина области пространственного заряда, z_0 – расстояние от центра волновой функции электронов до гетерограницы, d_{sp} – толщина спейсера.

Результаты, рассчитанные по формулам (1) и (3) сведены в таблице 2. Для сопоставления и анализа результатов в таблице представлены экспериментальные данные τ_t (из зависимости коэффициента Холла) и τ_q (из графиков Дингла).

4. Режимы и каналы релаксации носителей тока

Формирование квантового времени рассеяния по правилу Матиссена требует учета всех процессов взаимодействия: электрон-электронного « $e - e$ » и электрон-фононного « $e - ph$ »: $\tau_q(\tau_{ee}, \tau_{e-ph})$.

Разрушение квантования Ландау формируется во взаимодействии электронов m и p -подзон, независимо от того, какая компонента воспринимает внешнее возмущение от источников. За счет внутри- и межподзонного взаимодействия это возмущение охватывает всю двумерную систему и регистрирует в виде $\tau_q(T)$. Источником возмущений являются дефекты гетерограниц с характерными размерами Λ, δ [7] и ионы донорной примеси N_{Te}^+ .

Столкновения с дефектами кристаллической решетки разрушают основное квантовое состояние. Это приводит к уширению уровней Ландау и определяет амплитуду осциллирующих кинетических эффектов. Функционально столкновения определяются фактором Дингла: $R_D \propto \exp(-2\pi^2 kT_D / \hbar\omega)$.

Рассматривая систему 2D электронов в отсутствии внешнего источника возмущений, необходимо выделить следующие каналы релаксации: электрон-электронного взаимодействия τ_{ee} и взаимодействия электронов с кристаллической решеткой с временами релаксации τ_{ph} . В исследуемой структуре электронные состояния коррелированы и когерентны, что определяется сильным « $e - e$ » взаимодействием и выполняется условие: $\tau_{ee} \ll \tau_p \ll \tau_\varepsilon$, где τ_p и τ_ε — времена релаксации импульса p и энергии ε [8]. Когерентность электронных состояний обеспечивается более длительным временем жизни на них, относительно длины свободного пробега (время релаксации импульса).

В условиях квантующего магнитного поля, равновесное состояние электронов определяется степенью хаотичности 2D и Q2D электронов, находящихся в термодинамическом равновесии с кристаллической решеткой. Искажения потенциального рельефа, приносимые дефектами различного вида, изменяют характер столкновений в электронной системе.

Стабильность неравновесного состояния при изменении магнитного поля отражается на зависимости $\tau_q(B)$ рис.3 и $\tau_q(T)$ рис.5. Физические условия $q_T = \frac{kT}{\hbar s} \ll 2k_{Fm,p}$ соответствуют реализации малоуглового рассеяния на фононах. Время рассеяния τ_{e-ph} зависит от магнитного поля и температуры $\tau_{e-ph} \propto B^{(4 \div 5)}$, $\tau_{e-ph} \propto T^6$. Зависимость $\tau_q(B)$ и $\tau_q(T)$ не отражают включения этих механизмов рассеяния. Расчеты же показывают, что при рассеянии электронов на пьезоакустическом потенциале τ_{e-ph}^{PA} в магнитном поле $B=0 \div 7$ Тл составляет $10^{-10} \text{ с} \div 10^{-14} \text{ с}$ в интервале температур $T=4.2 \div 20.2$ К. Таким образом, можно заключить следующее, что разрушение квантования Ландау распространяющееся за счет « $e - e$ » взаимодействий стабилизируется каналом « $e - ph$ » взаимодействия.

Рассматривая механизмы разрушения квантования Ландау в сложной Q2D электронной системе, следует учитывать m - и p - компоненты энергетического спектра. Вследствие пространственной близости p -компоненты $|\psi|_p^2$ (рис.2) к гетерограницам, возмущение от потенциала, создаваемого рельефом гетерограниц и ионами легирующей примеси, воспринимает именно эта компонента энергетического спектра. Затем, возмущение распространяется на всю электронную систему за счет сильного межподзонного взаимодействия.

Этот факт также находит свое подтверждение на рис.4. Осциллирующая зависимость $\ln \delta(1/B)$ и скачкообразное изменение $\tau_q(B)$ является результатом включения межподзонного канала взаимодействия при одновременном (по магнитному полю) выходе на уровень Ферми квантовых уровней Ландау E_m, E_p подзон размерного квантования. Вследствие симметричности расположения источников возмущения относительно гетерограниц, создаются условия при определенных физических параметрах B и T для резонансного включения межподзонного взаимодействия, что приводит к появлению участков с отрицательной температурой Дингла. Определить время релаксации на этих участках невозможно.

Следовательно, с одной стороны p -компонента воспринимает внешнее возмущение и распространяет его, с другой стороны он выступает как канал установления стационарного состояния и через него идет энергетическая и импульсная релаксация. Приток возмущения не накапливается, а рассеивается импульсно-энергетической релаксацией по PA-DA каналу в малоугловом режиме с характерным временем $\tau_{e-ph}^{PA}, \tau_{e-ph}^{DA}$. Таким образом, электрон-фононное взаимодействие обеспечивает стационарность термодинамического равновесия.

Зависимость квантового времени релаксации проявляет аномалии $\tau_q(T)$ для всех исследуемых образцов, включая №1, где заполнена только одна подзона размерного квантования. Наблюдаемое изменение τ_q обусловлено сменой доминирующего механизма рассеяния электронов на малые углы и/или началом заполнения второй подзоны размерного квантования. Предполагается, что таким механизмом может выступить электрон-фононное взаимодействие $e-ph$, компонентами которого являются времена неупругой и упругой релаксации на пьезоэлектрическом и деформационном потенциалах акустических фононов.

Эта ситуация требует анализа параметров и условий опыта относительно режимов и каналов импульсной и энергетической релаксации. В соответствии с работой [9] выделим области температур: малоуглового рассеяния $kT < \sqrt{8m * s^2 E_F}$, частичной неупругости $\sqrt{8m * s^2 E_F} < kT < \sqrt{8m * s^2 (E_F^- E_{m,p})}$ и высоких температур $kT > \sqrt{8m * s^2 (E_F^- E_{m,p})}$. Пьезоакустическое электрон-фононное взаимодействие (РА) доминирует над деформационным (ДА) при достаточно низких температурах.

Взаимодействие электронов с колебаниями решетки сопровождается испусканием и поглощением фононов с волновыми векторами $q \propto \min \{q_{\perp}, q_{II}\}$. Проекция волнового вектора в направлении, перпендикулярном движению электронов в квантовой яме InAs, определяется шириной ямы и температурой: $q_{\perp} \propto \min \{2\pi/d, kT/\hbar s\}$. В направлении, параллельном движению, волновой вектор фонона определяется законами сохранения импульса и энергии: $q_{II} \propto \sqrt{8m(E_F - E_{m,p})}/\hbar$. В исследуемых образцах выполняются все три режима.

В области малоуглового рассеяния электронов $q_T = \frac{kT}{\hbar s} \ll 2k_{F_{m,p}}$, т. е. неупругой релаксации при низких температурах в элементарном акте взаимодействия, обмениваясь с решеткой энергией порядка kT , электрон меняет свой импульс незначительно $q \propto \min \{q_T, 2k_{F_{m,p}}\}$, т.е. изменение импульса электрона определяется продольной компонентой волнового вектора фонона, зависящего от температуры при $2k_{F_{m,p}} > q_T$. Время релаксации импульса определяется из выражения [5]:

$$\tau_{e-ph}^{-1} = 2 \cdot 5! \zeta(5) \frac{s}{l_0} \left(\frac{kT}{2m * s^2} \right)^2 \left(\frac{kT}{\sqrt{8m * s^2 E_F}} \right)^3 \quad (4)$$

где $l_0 = \pi \hbar^4 \rho / 2(m^*)^3 E_1^2$ — характерная длина, ρ — плотность вещества, E_1 — константа деформационного потенциала, E_F — энергия Ферми, ζ — дзета-функция Римана. Для оценки τ_{e-ph}^{-1} использованы значения: $\rho = 5.68$ г/см³, $E_1 = 3.4$ эВ [6].

В исследованных образцах условие низкотемпературного предела выполняется ($T_{np} = 2\hbar k_F s / k > T$), но случай сильного экранирования электрон-фононного взаимодействия, вызываемое перераспределением носителей, сопровождающих акустическую волну, не реализуется. Условием сильного экранирования является: $kT < \sqrt{8m * s^2 E_B}$, $E_F \gg E_B$, т.е. средняя кинетическая энергия электронов гораздо больше характерной энергии кулоновского рассеяния. Энергия E_B описывается соотношением:

$$E_B = \frac{m * e^4}{2(4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar)^2}, \quad (5)$$

где e — заряд электрона, ϵ — статистическая диэлектрическая проницаемость InAs ($\epsilon = 15.15$). Расчет энергии кулоновского рассеяния энергии Ферми показал обратное соотношение: E_B составила $(2 \div 3)$ мэВ, а E_F — $(4 \div 20)$ мэВ. Следовательно, условие экранирования электрон-фононного взаимодействия в низкотемпературной области малоуглового рассеяния не выполняется.

В области частичной неупругости $\sqrt{8m * s^2 E_F} < kT < \sqrt{8m * s^2 (E_F^- E_{m,p})}$ характерная энергия фононов, испускаемых поперек колодца порядка kT гораздо больше той же

для фононов вдоль колодца. Время релаксации определяется по формуле:

$$\tau_{e-ph}^{-1} = \frac{s}{l_0} \left(\frac{kT}{2m^*s^2} \right)^2 \quad (6)$$

В области высоких температур, волновой вектор теплового фонона определяется размером области локализации электрона $q_{\perp} \propto 2\pi/d$ и $q_{II} \propto 2k_{F_{m,p}}$, т.к. $kT/\hbar s > 2\pi/d$. В реализуемых условиях $q_{II} < q_{\perp}$ и вклад в электрон-фононное взаимодействие дают фононы, испускаемые в направлении перпендикулярном движению носителей заряда. Время релаксации импульса частицы при квазиупругих переходах определяется выражением:

$$\tau_{e-ph}^{-1} = \frac{8s}{3l_0} \frac{kT\sqrt{E_F}}{(2m^*s^2)^{3/2}} \quad (7)$$

Оценка рассмотренных выше режимов позволила выявить граничные температуры (T_1 , T_2) для каждого из образцов. Для образца №1 установлено, что малоугловое рассеяние реализуется при $T_1 < 13$ К, а область высоких температур при $T_2 > 14$ К. Для остальных образцов предельные температуры составляют следующие значения: $T_1 < 13$ К, $T_2 > 22$ К (№2); $T_1 < 17.5$ К, $T_2 > 27.1$ К (№3); $T_1 < 13$ К, $T_2 > 31$ К (№2). В окрестности этих значений следует ожидать аномалии на зависимости $\tau_q(T)$ (τ_{ee} , τ_{e-ph}) (рис.5, рис.6).

Время релаксации электронов при рассеянии на акустических фононах в указанных областях температур составляет: $\sim 10^{-10} \div 10^{-12}$ с. Результаты расчетов квантового и транспортного времени релаксации приведены в таблице 2.

Можно заключить, что для образца №2 в области $T < 12.8$ К для Q2D электронов в E_m и E_p подзонах доминирует взаимодействие с пьезоакустическими фононами, а при $T > 22$ К — рассеяние электронов на деформационно-акустических фононах. Нелинейность зависимости $\tau_q(T)$ в диапазоне температур $12.8 < T < 21.9$ К объяснена сменой (РА) релаксации в режиме малоуглового рассеяния на (РА+DA) релаксацию.

Исследуя зависимость квантового времени от температуры $\tau_q(T)$ для образца №1 (рис.4) не может быть объяснен доминирующим вкладом в процесс рассеяния электрон-фононных взаимодействий. В данном случае реализуется ситуация, когда под уровнем Ферми E_F располагается одна подзона размерного квантования E_m , а над уровнем Ферми находится вторая возбужденная, но пустая подзона E_p , отстоящая на энергетический интервал kT : $E_p = E_F + kT$. Повышение температуры может вызвать частичное заполнение второй подзоны размерного квантования и приведет к увеличению квантового времени релаксации за счет включения канала межподзонного взаимодействия электронов.

В наноструктурах InAs/AlSb при заполнении E_m и E_p подзон, зависимость квантового времени релаксации электронов от температуры становится неоднозначной. Вклад в процесс рассеяния электрон-фононных взаимодействий обуславливает зависимость квантового времени релаксации, определяемого из участков графиков Дингла, от магнитного поля $\tau_q(B) \propto B^{-0.6}$.

Анализ магнитополевых зависимостей осцилляций поперечного магнитосопротивления $\delta(1/B)_{T=const}$ для образцов с концентрацией $n_s = (2.4 \div 4.2) \cdot 10^{11}$ см⁻² в интервале температур $T = 4.2 \div 28.6$ К позволил установить зависимость $\tau_q()$ в областях магнитных полей, соответствующим участкам «g», «e» и «c». Зависимость $\tau_q(T)$ представлена на рис. 5.

Немонотонный характер данной параметрической зависимости может объясняться двумя причинами:

1. конкуренцией отдельных компонентов внутривидовой и межвидовой релаксации электронов при заполнении двух подзон. При низких температурах до 9 К возмущение от внешних источников «воспринимается» электронами второй подзоны размерного

квантования, т.к. $\tau_q^m/\tau_q^p < 1$ [10], и за счет сильного электрон-электронного ($e-e$) взаимодействия распространятся на всю систему n_m и n_p электронов. Электроны n_p второй подзоны частично экранируют поле, создаваемое электронами первой подзоны, приводя к увеличению времени релаксации электронов в E_m подзоне. При $T > 9$ К наблюдается уменьшение времени релаксации, что обусловлено увеличением интенсивности межподзонного рассеяния электронов. Повышение температуры эффективно воздействует на функцию плотности состояний электронов E_p подзоны размерного квантования. В исследованных образцах уширение уровней составляет $\delta E_p \approx 2.6 - 5.2$ мэВ и при $T \approx 9$ К ($kT \approx 0.8$ мэВ) частично снимается вырождение в p -подзоне размерного квантования. Это приводит к делокализации электронов в E_p подзоне, и восстановлению эффективности межподзонного $e-e$ взаимодействия.

2. сменой режимов электрон-фононного взаимодействия, которое было описано ранее.

ТАБЛИЦА 2. Времена релаксации в структуре InAs/AlSb

Образцы Температура опыта, К.	Теоретические расчеты Виды рассеивания				Из осцилляций ШдГ		
	Электрон- фононное рассея- ние 10^{-10} с	На шеро- ховато- стях 10^{-14} с	На ионах примеси 10^{-14} с	Электрон- электрон- ное 10^{-12} с	Транс- портное время ре- лаксации 10^{-12} с	Квантовое время ре- лаксации, 10^{-14} с $\langle \tau_q \rangle_{cp} / \langle \tau_q \rangle_B$ $B=3.3 \div 4.3$ Тл	
№1 4.2 К 10.2 К 20.2 К 28.6 К	11	9.1	1.9	5.00	3.46	8.31	
	0.13	9.1		0.86		8.31	
	0.37	9.1		0.22		8.31	
	0.26	18.3		0.11		16.0	
№2 4.2 К 9.2 К 18.9 К 29.6 К	20	3.7	0.71	3.50	2.39	6.2	3.4
	0.4	3.7		0.71		6.4	4.5
	1.1	3.7		0.15		6.8	3.2
	0.14	3.6		0.61		-	2.5
№3 4.2 К 10.3 К 19.2 К	37	5.8	0.41	3.31	7.04	7.1	3.0
	0.42	5.8		0.54		7.0	3.0
	0.97	5.7		0.15		7.2	2.5
№4 4.18 К	46	7.7	0.39	3.37	1.70	2.5	

5. Заключение

Основными источниками внешних возмущений в легированных структурах AlSb(Te⁺)/InAs/AlSb(Te⁺) являются ионы донорной примеси и шероховатости гетерограниц. Анализ исследований показал, что при рассеянии импульса в слабо разупорядоченном электронном газе на кулоновском заряде остаточной примеси в области гетерограницы в условиях $B=0$, выполняется следующая иерархия времен релаксации: $\tau_t \ll \tau_{ee} \ll \tau_{e-ph}$. В квантующем магнитном поле электронные состояния коррелированы и когерентны, что определяется сильным электронным взаимодействием, тогда выполняется следующее неравенство: $\tau_{ee} \approx \tau_q \ll \tau_t \ll \tau_{e-ph}$.

Расчет времен релаксации позволяет сделать вывод, что малоугловое рассеяние τ_q контролируется рассеянием на шероховатостях и формируется по каналам внутри и межподзонной релаксации с включением электрон-фононного взаимодействия. Анализ экспериментов показывает существенное уменьшение τ_{e-ph}^{PA} и τ_{e-ph}^{DA} в квантующем магнитном поле на 4-5 порядков относительно $B = 0$.

Приведенные оценки времени рассеяния двумерных электронов на пьезоакустических τ_{e-ph}^{PA} и деформационных фононах τ_{e-ph}^{DA} показали, что для всех образцов в изученном температурном интервале реализуются несколько режимов электрон-фононной релаксации: малоугловое рассеяние, область частичной неупругости, область высоких температур. Таким образом, именно сменой PA -релаксации на $PA+DA$ релаксацию следует объяснять нелинейность $\tau_q(T)$. Электрон-фононное взаимодействие обеспечивает стационарность термодинамического равновесия состояний электронной системы с кристаллической решеткой образца и стабилизацию разрушения квантования Ландау.

Литература

- [1] Афанасова М.М., Степанов В.А. Сравнительный анализ параметров и свойств вырожденного электронного газа. Вестник РГРТУ // 2007. — Т.22. — С. 52–59.
- [2] Алешкин В.Я., Гавриленко В.И. Иконников А.В., Садофьев Ю.Г. и др. Циклотронный резонанс в легированных и нелегированных гетероструктурах InAs/AlSb с квантовыми ямами // ФТП. — 2000. — Т.39, №1. — С. 71–74.
- [3] Dingle R.B., Somemagnetic properties of metals. // Proc.Roy.Soc.A. — 1952. — V.211. — P. 517–525.
- [4] Vurgaftman I., Meyer J.R., Ram-Mohan L.R. Band parameters for III-IV compound semiconductors and their alloys. // J.Appl. Phys. — 2001. — V.89. — P. 5824–5826.
- [5] Быстров С.Д., Крещук А.М., Новиков С.В., Полянская Т.А., Савельев И.Г. Квантовое и классической времена релаксации и свойства гетерограницы в селективно легированных гетероструктурах. // ФТП. — 1993. — Т.27, №4. — С. 645–653.
- [6] Guillemot G., Baudet M., Gauneau M., Regreny A. Temperature dependence of electron mobility in GaAs-GaAlAs modulation doped quantum. // Phys. Rev.B. — 1987. — V.35. — P.2799–2807.
- [7] Sigmund J., Saglam M., Hartnagel H.L., Zverev V.N. Structural and transport characterization of AlSb/InAs quantum-well structures grown by molecular-beam epitaxy with two growth interruptions. // J.Vac.Sci. Technol. B. — 2002. — V.20, №3. — P. 1174–1177.
- [8] Кадушкин В.И. Электрон-фононный фактор затухания квантования Ландау 2D электронов с тонкой структурой энергетического спектра. // ФТП. — 2004. — Т.38, №4. — С. 412–416.
- [9] Карпус В. Энергетическая и импульсная релаксация двумерных носителей заряда при взаимодействии с деформационными акустическими фононами. // ФТП. — 1986. — Т.20. — С. 12–18.
- [10] Афанасова М.М., Степанов В.А. Роль электрон-электронного и электрон-фононного взаимодействия в процессе квантования Ландау в наноструктурах InAs/AlSb. // Известия вузов. Физика. — 2009. — Т.8. — С. 20–24.

INVESTIGATION OF THE ELECTRON-PHONON INTERACTION IN STRUCTURES INAs/AlSb IN QUANTIZATION MAGNETIC FIELDS REGIME

M.M. Afanasova, V.A. Stepanov, M.A. Korgavchikov

Study of transverse magnetoresistance oscillations $\rho_{xx}(B)$ were performed for InAs/AlSb samples with different doping level at temperatures $T=(4 \div 28)K$. Based on test of magnetic field dependence amplitude $\rho_{xx}(B)$ the formation dynamic of Landau quantization destruction was established. The components of the electron-electron and the electron-phonon interactions were marked out and the relaxation time $\tau_q(\tau_{ee}, \tau_{ph})$ was evaluated. On the base of physical model of electron interaction the role of electron-phonon relaxation was revealed as a factor, which stabilizes the process of Landau quantization destruction. Experimental nonlinear dependence $\tau_q(T)$ is explained by electron scattering by piezoelectric and deformation potential of acoustic phonons and channels competition inter-(intra-) subband scattering. Parametric dependence of quantum relaxation time from the magnetic field $\tau_q \propto B^{-0.6}$ was established.

Keywords: 2D electron gas, relaxation time, electron-phonon interaction, magnetoresistance.

M.M. Afanasova – Ryazan State University named after S.A. Esenin, Ryazan, Russia, senior staff scientist, doctor of physical and mathematical Sciences, m.afanasova@rsu.edu.ru

V.A. Stepanov – Ryazan State University named after S.A. Esenin, Ryazan, Russia, professor, doctor of physical and mathematical Sciences, v.stepanov@rsu.edu.ru

M.A. Korgavchikov – Ryazan State University named after S.A. Esenin, Ryazan, Russia, Engineer, m.korgavchikov@rsu.edu.ru

О СТОХАСТИЧЕСКОМ ОБОСНОВАНИИ ОПИСАНИЯ КИНЕТИКИ НАНОЧАСТИЦ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫМИ УРАВНЕНИЯМИ С ДРОБНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ

А. М. Башаров^{1,2}

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

²Московский физико-технический институт
(государственный университет), г. Долгопрудный, Россия

basharov@gmail.com

Дан обзор основных представлений о дробном анализе и типичных общих случаях кинетики сосредоточенных открытых систем, приводящих к использованию уравнений с дробными производными.

Ключевые слова: открытые системы, процессы переноса и релаксации, субординированные процессы и процессы Леви, стохастические дифференциальные уравнения.

1. Введение

Одним из основных методов познания мира является исследование отклика системы на малые (и не малые) возмущения, в частности, изучение процессов возврата системы к равновесному или к квазиравновесному состоянию после ее выведения из этого или другого такого состояния. Такие процессы известны как релаксационные и многие задачи спектроскопии, нелинейной и квантовой оптики затрагивают вопросы релаксации разного рода возбуждений в атомных, фотонных и фононных и прочих системах.

До сих пор основной и самой распространенной моделью релаксации является экспоненциальная релаксация, описываемая простейшим дифференциальным уравнением (релаксационным уравнением) вида

$$\frac{d}{dt}p(t) = -\gamma p(t) \quad (1)$$

с решением

$$p(t) = p(0)e^{-\gamma t}. \quad (2)$$

Экспоненциальное затухание во времени (2) какого-либо параметра системы типично для многих задач, в некоторых из них (поляризация диэлектриков и т.п.) такое затухание известно как описываемое моделью Дебая. В оптике так затухает недиагональная матрица плотности одиночного возбужденного атома. Однако простой закон (1)–(2) не подходит для многих реальных случаев из различных областей физических и других наук, так что исследования неэкспоненциальной релаксации начались давно. Еще в XIX столетии в 1847 г. Кольрауш установил [1], что временное затухание электрического заряда $p(t)$ в лейденской банке подчиняется закону

$$p(t) \sim \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad (3)$$

с параметром $\beta = 0,426$.

В настоящее время число публикаций по неэкспоненциальной релаксации весьма велико и охватывает весьма далекие друг от друга разделы физики, а также других наук. Причем, такие процессы характеризуют как протяженные среды, например, вязкоупругие

[2] и другие материалы [3,4], так и локализованные объекты, такие как околопримесные экситоны [5], квантовые точки [6] и др.

Форма неэкспоненциальной релаксации может быть и отличной от (3), например, степенной. В дисперсионном переносе в полупроводниках для переходных токов характерен неэкспоненциальный закон типа [7]

$$p(t) \sim t^{-1-\alpha}, \quad t > t_{tr}, \quad 0 < \alpha < 1 \quad (4)$$

Своеобразные законы затухания возникают при переносе возбуждений в цепочке квантовых точек [8]. Релаксация поляризации диэлектриков также часто описывается степенным законом (4) [9].

Одной из наиболее известных причин появления неэкспоненциальной релаксации является наличие разброса параметров, характеризующих скорость обычной экспоненциальной релаксации. В ансамбле частиц, квантовых точек и т.п. создаются условия суммирования составляющих измеряемого сигнала. Это приводит к весьма своеобразным законам затухания сигнала, отличным от экспоненциального. Даже в отсутствие затухания суммарный сигнал от осцилляторов (классических, атомных) испытывает затухание, которые называют обратимой релаксацией, а связанное с ним уширение спектральной линии — неоднородным уширением [10–12]. Такие примеры неэкспоненциальной релаксации не обсуждаются далее в данной работе. Прежде всего интересуемся причинами и обоснованием неэкспоненциальной релаксации отдельного нанообъекта. Нанообъект здесь привлекается с точки зрения его малых размеров по сравнению с длинами волн окружающих полей, чтобы пренебрегать его пространственными характеристиками. Такие нанообъекты можно рассматривать как своеобразную открытую систему без разбросов части параметров, характеризующих ее взаимодействие с окружением. При этом разброс параметров, характеризующих взаимодействие нанообъекта с окружением, остается лишь в части дальнего действия взаимодействия нанообъекта с частицами окружения.

Для описания неэкспоненциальной релаксации используют различные подходы. Однако в этом обзоре опишем только один подход, который активно развивается в последние два десятилетия и привлекает для анализа экспоненциальной релаксации уравнения в так называемых дробных производных, например вместо (1) используют

$${}_t^*D_t^\nu p(t) = -\gamma p(t). \quad (5)$$

Здесь через ${}_t^*D_t^\nu p(t)$ обозначена так называемая регуляризованная дробная производная (в определении Капуто):

$${}_t^*D_t^\nu p(t) = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(m-\nu)} \int_0^t \frac{1}{(t-s)^{1+\nu-m}} \frac{d^m}{ds^m} p(s) ds, & m-1 < \nu < m, \\ \frac{d^m}{dt^m} p(t), & m = \nu, \end{cases} \quad (6)$$

m — положительное целое число.

Решение уравнения (5)—(6) выражается через функцию Миттаг-Леффлера [13,14]

$$p(t) = E_\nu(-\gamma t^\nu), \quad (7)$$

где для комплексного параметра α

$$E_\alpha(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\Gamma(\alpha n + 1)}, \quad \operatorname{Re} \alpha > 0. \quad (8)$$

Функция Миттаг-Леффлера (8) является обобщением ряда для экспоненты e^z путем замены $n! = \Gamma(n+1)$ на гамма-функцию $\Gamma(\alpha n + 1)$. Под действием оператора дробного дифференцирования функция Миттаг-Леффлера (как и экспонента при обычном дифференцировании)

остается инвариантной

$$*_t D_t^\nu [E_\alpha(\lambda t^\alpha)] = \lambda E_\alpha(\lambda t^\alpha) \quad (9)$$

и имеет асимптотику

$$E_\alpha(-\gamma t^\alpha) \sim \begin{cases} 1 - \frac{\gamma t^\alpha}{\Gamma(\alpha+1)}, & t \rightarrow 0+; \\ \frac{1}{\gamma} \frac{t^{-\alpha}}{\Gamma(1-\alpha)}, & t \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (10)$$

Из выражений (7) и (10) видно, что переход к описанию релаксации при помощи уравнений с дробными производными позволяет получать неэкспоненциальное затухание, причем экспоненциальное затухание проявляется как частный случай такого обобщенного подхода. Однако остается вопрос, какие основания существуют для такого перехода?

Релаксационные процессы, как правило, сопровождают динамику систем двух различных типов. К одному из них относятся нелинейные гамильтоновы динамические системы в условиях проявления детерминированного хаотического поведения [15]. К другому типу относятся открытые системы [16-18].

В случае открытых систем, взаимодействующих с широкополосным окружением (много степеней свободы) естественным языком описания их динамики является аппарат случайных процессов и стохастических дифференциальных уравнений. В данной статье будет показано, как в случае воздействия на открытую систему классических случайных процессов Леви общего вида возникает описание системы уравнениями с дробными производными. Однако прежде будут даны краткое введение в технику дробного интегрирования и дифференцирования, а также элементы теории классических процессов Леви и соответствующих стохастических дифференциальных уравнений.

2. Дробное интегрирование и дифференцирование

Дробное интегрирование и дифференцирование имеет давнюю историю, начиная еще с Лейбница (см. [19]), однако до недавнего времени развивалось как чисто математическая теория без особых приложений [20], быть может, за исключением задач пластичности и диффузии [21,22].

Одна из возможностей введения дробного интегрирования состоит в обобщении решения задачи Коши для дифференциального уравнения n -го порядка вида $y^{(n)}(x) = f(x)$ с начальными условиями $y(a) = y'(a) = \dots = y^{(n-1)}(a) = 0$. Решение можно записать в виде повторных интегралов

$$\begin{aligned} y(x) &= \int_a^x du_1 \int_a^{u_1} du_2 \dots \int_a^{u_{n-2}} du_{n-1} \int_a^{u_{n-1}} f(u_n) du_n = \int_a^x du_1 \int_a^{u_1} du_2 \dots \int_a^{u_{n-2}} du_n f(u_n) \int_{u_n}^{u_{n-2}} du_{n-1} = \\ &= \int_a^x du_1 \int_a^{u_1} du_2 \dots \int_a^{u_{n-3}} du_{n-2} \int_a^{u_{n-2}} du_n f(u_n) (u_{n-2} - u_n) = \\ &= \int_a^x du_1 \int_a^{u_1} du_2 \dots \int_a^{u_{n-3}} du_n f(u_n) \int_{u_n}^{u_{n-3}} du_{n-2} (u_{n-2} - u_n) = \\ &= \int_a^x du_1 \int_a^{u_1} du_2 \dots \int_a^{u_{n-3}} du_n f(u_n) \frac{(u_{n-3} - u_n)^2}{2} = \dots \end{aligned}$$

$$= \int_a^x du f(u) \frac{(x-u)^{n-1}}{(n-1)!} = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_a^x du f(u) (x-u)^{n-1}.$$

Правосторонний дробный интеграл Римана-Лиувилля ($-\infty \leq a < x < \infty$) порядка α ($Re\alpha > 0$) вводится как обобщение выписанной формулы для повторных интегралов

$${}_a I_x^\alpha f(x) := \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_a^x du f(u) (x-u)^{\alpha-1} \quad (11)$$

Левосторонний дробный интеграл ($-\infty < x < b \leq \infty$) определяется как

$${}_x I_b^\alpha f(x) := \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_x^b du f(u) (u-x)^{\alpha-1}. \quad (12)$$

Используются также обозначения $I_{a+}^\alpha f(x)$ и $I_{b-}^\alpha f(x)$.

Дробные интегралы на всей прямой (интегралы Вейля) используют как термины для бесконечных значений a и b :

$${}_{-\infty} W_x^\alpha f(x) := {}_{-\infty} I_x^\alpha f(x) = \int_{-\infty}^x du f(u) \frac{(x-u)^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)},$$

$${}_x W_\infty^\alpha f(x) := {}_x I_\infty^\alpha f(x) = \int_x^\infty du f(u) \frac{(u-x)^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)}.$$

Употребляют также обозначения ${}_{-\infty} W_x^\alpha f(x) := I_+^\alpha f(x)$, ${}_x W_\infty^\alpha f(x) := I_-^\alpha f(x)$. Заметим, что иногда введенные интегралы называют слегка иначе [23].

Право- и лево- сторонние интегралы связаны дробным интегрированием по частям (равенство Парсевала):

$$\int_a^b f(x) {}_a I_x^\alpha (g)(x) dx = \int_a^b g(x) {}_x I_b^\alpha (f)(x) dx.$$

Для случая $a = 0$ часто используется обозначение ${}_0 I_x^\alpha f(x) = J_x^\alpha f(x)$.

Перестановкой интегрирования нетрудно доказать полугрупповое свойство ${}_a I_x^\alpha ({}_a I_x^\beta f(x)) = {}_a I_x^{\alpha+\beta} f(x)$, $\alpha, \beta > 0$. Отсюда, для целых n

$$\frac{d^n}{dx^n} {}_a I_x^{n+\beta} f(x) = {}_a I_x^\beta f(x), \quad \beta > 0.$$

Для отрицательных β , точнее $Re\beta < 0$ можно определить

$${}_a I_x^\beta f(x) := {}_a I_x^{n+\beta} f^{(n)}(x) = \frac{d^n}{dx^n} {}_a I_x^{n+\beta} f(x), \quad \forall n > -Re\beta.$$

В случае чисто мнимой величины $\alpha = i\theta$ определения такие

$${}_a I_x^{i\theta} f(x) = \frac{d}{dx} {}_a I_x^{1+i\theta} f(x) = \frac{1}{\Gamma(1+i\theta)} \frac{d}{dx} \int_a^x (x-a)^{i\theta} f(u) du.$$

Для $\alpha \geq 0$ и $\gamma > -1$ имеем соотношения

$${}_a I_x^\alpha (x-a)^\gamma = \frac{\Gamma(\gamma+1)}{\Gamma(\gamma+1+\alpha)} (x-a)^{\gamma+\alpha}, \quad J_x^\alpha x^\gamma = \frac{\Gamma(\gamma+1)}{\Gamma(\gamma+1+\alpha)} x^{\gamma+\alpha}. \quad (13)$$

Правостороннее дробное дифференцирование: для $Re\alpha > 0$ и $n = [\alpha] + 1$ как

$${}_a D_x^\alpha f(x) := \frac{d^n}{dx^n} {}_a I_x^{n-\alpha} f(x). \quad (14)$$

Для $a = 0$ используют обозначение $D_x^\alpha f(x)$.

Определение ${}_a D_x^\alpha$, сходное с определением дробного интегрирования:

$${}_a D_x^\alpha f(x) = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(-\alpha)} \int_a^x (x-u)^{-\alpha-1} f(u) du, & Re\alpha < 0; \\ \left(\frac{d}{dx}\right)^n {}_a I_x^{n-\alpha} f(x), & Re\alpha > 0, n-1 \leq Re\alpha < n. \end{cases}$$

Видно, что при $\alpha = n$ имеем ${}_a D_x^n f(x) = \left(\frac{d}{dx}\right)^n f(x)$.

Дробное дифференцирование является обратным к дробному интегрированию в следующем смысле

$${}_a D_x^\alpha {}_a I_x^\alpha f(x) = f(x), \quad \alpha > 0. \quad (15)$$

Левосторонняя дробная производная порядка α определяется как

$${}_x D_b^\alpha f(x) := (-1)^n \frac{d^n}{dx^n} {}_x I_b^{n-\alpha} f(x), \quad n = [Re\alpha] + 1.$$

Выражения с $\alpha = 0$ ассоциируют с тождественными операторами ${}_a D_x^0 f(x) := {}_a I_x^0 f(x) = f(x)$.

Операторы дробного дифференцирования обладают свойством линейности

$${}_a D_x^\alpha (c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)) = c_1 {}_a D_x^\alpha f_1(x) + c_2 {}_a D_x^\alpha f_2(x),$$

а из равенства

$${}_a D_x^\alpha f(x) = {}_a D_x^\alpha g(x)$$

следует (c_j — произвольные постоянные)

$$f(x) = g(x) + \sum_{j=1}^m c_j (x-a)^{\alpha-j}, \quad m-1 < \alpha \leq m. \quad (16)$$

Справедливо и обратное утверждением. Кроме того, имеем соотношение, аналогичное соотношению (13),

$${}_a D_x^\alpha (x-a)^\gamma = \frac{\Gamma(\gamma+1)}{\Gamma(\gamma+1-\alpha)} (x-a)^{\gamma-\alpha}, \quad D_x^\alpha x^\gamma = \frac{\Gamma(\gamma+1)}{\Gamma(\gamma+1-\alpha)} x^{\gamma-\alpha}, \quad \gamma > -1. \quad (17)$$

Дробная производная Капуто вводится для регуляризации соотношений типа (16):

$${}^C D_{a+}^\alpha f(x) = \frac{1}{\Gamma(n-\alpha)} \int_a^x \frac{f^{(n)}(u) du}{(x-u)^{\alpha-n+1}}, \quad n = [\alpha] + 1; \quad {}^C D_{a+}^m f(x) = f^{(m)}(x).$$

Здесь m — целое, а для $f^{(m)}(x)$ обозначает обычную производную m -го порядка (предполагается ее абсолютная интегрируемость). Для $a = 0$ часто используют другое обозначение $*D_x^\alpha f(x)$. Этому случаю часто отдается предпочтение из соображений удобства формулировки задачи Коши и использования преобразования Лапласа.

Имеем соотношение, которое часто служит определением производной Капуто,

$$*D_x^\alpha f(x) = J_x^{m-\alpha} D_x^m f(x), \quad m-1 < \alpha \leq m.$$

Вместо (16) из равенства

$$*D_x^\alpha f(x) = *D_x^\alpha g(x)$$

следует

$$f(x) = g(x) + \sum_{j=1}^m c_j x^{m-j}, \quad m-1 < \alpha \leq m.$$

Заметим, что

$$D_t^\alpha f(t) \equiv D_t^m J_t^{m-\alpha} f(t) \neq J_t^{m-\alpha} D_t^m f(t) \equiv {}_*D_t^\alpha f(t),$$

и между введенными производными существует связь

$$\begin{aligned} {}_*D_x^\alpha f(x) &= D_x^\alpha \left(f(x) - \sum_{k=0}^{m-1} f^{(k)}(0+) \frac{x^k}{k!} \right) = \\ &= D_x^\alpha f(x) - \sum_{k=0}^{m-1} f^{(k)}(0+) \frac{x^{k-\alpha}}{\Gamma(k-\alpha+1)}, \quad m-1 < \alpha < m. \end{aligned}$$

Через $f^{(k)}(0+)$ обозначен правосторонний предел производной k -го порядка в нуле ($f^{(0)}(x) = f(x)$). В случае $f^{(k)}(0+) = 0$, $k = 0, 1, \dots, m-1$ производные Капуто и Римана-Лиувилля совпадают. Отличия между введенными производными ярко проявляются в следующих соотношениях (сравни также формулы (14) и (17)):

$$D_t^\alpha t^{\alpha-1} = 0, \quad D_t^\alpha 1 = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} t^{-\alpha}, \quad {}_*D_t^\alpha 1 = 0, \quad \alpha > 0, \quad t > 0.$$

Кроме того, для сравнения с (9) имеем соотношение $D_t^\alpha [E_\alpha(\lambda t^\alpha)] = \frac{t^{-\alpha}}{\Gamma(1-\alpha)} + \lambda E_\alpha(\lambda t^\alpha)$.

Наконец, операторы дробного дифференцирования на всей прямой обозначаются как $D_\pm^\alpha f(t)$ и для $0 < \alpha < 1$ определяются соотношениями

$$\begin{aligned} D_+^\alpha f(x) &:= {}_{-\infty}D_x^\alpha f(x) = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{d}{dx} \int_{-\infty}^x du f(u) (x-u)^{-\alpha}, \\ D_-^\alpha f(x) &:= {}_xD_\infty^\alpha f(x) = -\frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{d}{dx} \int_x^{\infty} du f(u) (x-u)^{-\alpha}, \end{aligned} \quad (18)$$

В случае $1 \leq \alpha$

$$D_\pm^\alpha f(x) := \frac{(\pm 1)^n}{\Gamma(n-\alpha)} \frac{d^n}{dx^n} \int_0^\infty x^{n-\alpha-1} du f(x \mp u), \quad n-1 < \alpha \leq n.$$

Преобразования Лапласа являются одним из основных методов решения уравнения с дробными производными. Обозначим образ преобразования Лапласа функции $f(t)$ как $\tilde{f}(s)$:

$$\tilde{f}(s) = \mathcal{L}(f(t), s) = \int_0^\infty e^{-st} f(t) dt.$$

Для производной Капуто порядка $m-1 < \alpha \leq m$ образ Лапласа представляется в виде

$$\mathcal{L}({}_*D_t^\alpha f(t), s) = s^\alpha \tilde{f}(s) - \sum_{k=0}^{m-1} s^{\alpha-1-k} f^{(k)}(0+),$$

тогда как для производной Римана-Лиувилля имеем

$$\mathcal{L}(D_t^\alpha f(t), s) = s^\alpha \tilde{f}(s) - \sum_{k=0}^{m-1} s^{m-1-k} g^{(k)}(0+), \quad g(t) = J_t^{m-\alpha} f(t).$$

Если при этом пределы $f^{(k)}(0+)$ конечны, $k = 0, 1, 2, \dots$, то $g^{(k)}(0+) = 0$, так что

$$\mathcal{L}(D_t^\alpha f(t), s) = s^\alpha \tilde{f}(s), \quad m - 1 < \alpha < m. \quad (19)$$

Нетрудно найти одну из характерных функций теории уравнений с дробными производными, остающуюся инвариантной под действием дробного дифференцирования. Пусть $E(t)$ удовлетворяет уравнению

$${}_t D_t^\alpha E(t) = E(t), \quad 0 < \alpha < 1, \quad E(0+) = 0.$$

Тогда

$$s^\alpha \tilde{E}(s) - s^{\alpha-1} = \tilde{E}(s), \quad \tilde{E}(s) = \frac{s^{\alpha-1}}{s^\alpha - 1}.$$

Это уже упоминавшаяся функция Миттаг-Леффлера $E(t) = E_\alpha(t^\alpha)$. В общем случае имеем следующий образ Лапласа обобщенной функции Миттаг-Леффлера:

$$\mathcal{L}(t^{\beta-1} E_{\alpha,\beta}(\lambda e^{\alpha t}), s) = \frac{s^{\alpha-\beta}}{s^\alpha - \lambda}, \quad E_{\alpha,\beta}(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\Gamma(\alpha n + \beta)}, \quad \operatorname{Re} \alpha > 0, \quad \operatorname{Re} \beta > 0.$$

Преобразования Фурье дробных операторов для всей прямой даются формулами

$$\mathcal{F}(I_\pm^\alpha f(t), k) = \frac{\hat{f}(k)}{(\mp i k)^\alpha}, \quad 0 < \operatorname{Re} \alpha < 1; \quad \mathcal{F}(D_\pm^\alpha f(t), k) = (\mp i k)^\alpha \hat{f}(k), \quad 0 \leq \operatorname{Re} \alpha,$$

где образ и обратное преобразование Фурье определяются как

$$\hat{f}(k) = \mathcal{F}(f(t), k) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikt} f(t) dt, \quad f(t) = \frac{1}{2\pi} \hat{f}(-t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikt} \hat{f}(k) dk$$

и

$$(\mp i k)^\alpha = \exp[\alpha \ln |k| \mp i \frac{\alpha\pi}{2} \operatorname{sign} k] = |k|^\alpha e^{\mp i \frac{\alpha\pi}{2} \operatorname{sign} k}.$$

Здесь последнее равенство справедливо только для вещественных значений α .

Подход Грюнвальда-Летникова позволяет ввести дробные операторы единым образом как обобщение предела конечной разности [24].

Наконец, приведем формулу, обобщающую правило Лейбница для дифференцирования произведения

$${}_a D_t^\alpha [f(t)g(t)] = \sum_{k=0}^{\infty} \binom{\alpha}{k} f^{(k)}(t) {}_a D_t^{\alpha-k} g(t). \quad (20)$$

Дифференцирование сложной функции, интеграла, зависящего от параметра, и другие сведения по дробному интегрированию и дифференцированию, а также решению уравнений, содержащих указанные операции, можно найти в монографиях [19–20, 23–27].

3. Процессы Леви и стохастические дифференциальные уравнения

Пусть релаксация некоторой переменной $z(t)$ открытой системы связана с воздействием на нее извне случайного процесса $L(t)$ и описывается, например, уравнением

$$dz(t) = a(z, t)dt + b(z, t)dL(t). \quad (21)$$

Уравнение (21) определяется интегральным уравнением

$$z(t) - z(0) = \int_0^t a(z, t')dt' + \int_0^t b(z, t')dL(t'),$$

в котором интегралы понимаются в смысле Ито [28], т.е. в интегральных суммах подинтегральная функция берется в левых концах интервалов разбиения области интегрирования $[0, t]$, а пределы интегральных сумм понимаются в среднеквадратичном.

Для многомодового и стационарного внешнего окружения допустим, что воздействующий случайный процесс $L(t)$ обладает свойствами взаимной независимости и одинаковой распределенностью бесконечно малых приращений dL , а также стохастической непрерывностью¹. Такие случайные процессы являются по определению процессами Леви [29–31].

Стохастическая непрерывность исключает из рассмотрения скачки в фиксированные моменты времени. При этом условие стохастической непрерывности не препятствует рассмотрению бесконечно малых детерминированных приращений. Детерминированное приращение dt входит в класс действительных приращений для процессов Леви. Этот детерминированный компонент процессов Леви обычно называют дрейфом. Его отличает пропорциональность dt .

Если интервал времени $[0, t]$ разбить на $N = [t/\delta t] + 1$ одинаковых отрезков, на i -ом из которых приращение случайного процесса обозначить через $\Delta S(i)$, то $S(N) = \sum_{i=1}^N \Delta S(i)$, причем в силу одинаковой распределенности и независимости характеристическая функция $\varphi_S(q)$ (среднее $\varphi_S(q) = \langle \exp(iqS) \rangle$) будет равна N -ой степени от характеристической функции приращения случайного процесса $[\varphi_{\Delta S}(q)]^N$. Потребуем сохранения формы распределений для $S(t)$ и $\Delta S(i)$ (быть может с учетом масштабного преобразования). При определенных условиях это можно доказать [29]. Тогда простейший вид характеристической функции

$$\varphi_\alpha(q) = \exp(-Dt|q|^\alpha). \quad (22)$$

Параметр $(Dt)^{1/\alpha}$ представляет собой параметр масштабирования.

Плотности вероятности (и сами случайные процессы) с описанным выше свойством относятся к классу устойчивых (α -устойчивых) плотностей распределения, поскольку они не меняют своей формы при сложении независимых идентично распределенных величин.

Для α -устойчивых процессов при $\delta t \rightarrow 0$ имеем сходимость по распределению $(\delta t)^{1/\alpha} S(t/\delta t) \rightarrow L(t)$, поскольку

$$\begin{aligned} \langle \exp(iqS(N)) \rangle &= \langle \exp(iqX(1)) \rangle^N \rightarrow \exp\left(-\frac{t}{\delta t} D|q|^\alpha\right) = \\ &= \exp\left(-Dt \left|\frac{q}{(\delta t)^{1/\alpha}}\right|^\alpha\right) = \langle \exp\left[iq\left(\frac{1}{(\delta t)^{1/\alpha}} L(t)\right)\right] \rangle. \end{aligned}$$

Характеристическая функция для $L(t)$ дается формулой (22), а свойство самоподобия выражается равенством $L(at) = a^{1/\alpha} L(t)$, подразумевающее равенство всех соответствующих функций распределения.

Для нормируемости случайных величин с характеристической функцией (22) необходимо, чтобы $0 < \alpha \leq 2$. При трех значениях параметра α имеем явный вид для функций распределения вероятности. Для $\alpha = 2$ это гауссовская плотность распределения, $\alpha = 1$ — плотность распределения Коши (Лоренца) $C_\sigma(x)$, а для $\alpha = 1/2$ — плотность распределения Леви $L_\sigma(x)$:

$$C_\sigma(x) = \frac{\sigma}{\pi(x^2 + \sigma^2)}, \quad L_\sigma(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{\sigma}{2\pi x^3}} e^{-\frac{\sigma}{2x}}, & x > 0; \\ 0, & x \leq 0. \end{cases}$$

¹Если приращение ΔS в каждый временной интервал Δt удовлетворяет условию для любого $\varepsilon > 0$
 $\text{Prob}(|\Delta S| > \varepsilon) \xrightarrow{\Delta t \rightarrow 0} 0$.

Хвосты распределения Леви и Коши шире, чем у гауссовского распределения.

Моменты порядка ν в случае α -устойчивых распределений конечны, если $0 < \nu \leq \alpha$. Поэтому среднее для устойчивых распределений конечно, если $1 \leq \alpha \leq 2$ и бесконечно, если $\alpha < 1$. Единственное устойчивое распределение с конечной дисперсией — это гауссовское распределение ($\alpha = 2$).

Весь класс α -устойчивых процессов определяется характеристической функцией (теорема Леви-Хинчина)

$$\varphi_{\alpha,\beta}(q) = \begin{cases} \exp\{-\sigma^\alpha |q|^\alpha [1 - i\beta \operatorname{sign}(q) \operatorname{tg}(\frac{\pi\alpha}{2})] + i\mu q\}, & \alpha \neq 1; \\ \exp\{-\sigma |q| [1 + i\frac{2\beta}{\pi} \operatorname{sign}(q) \ln(|q|)] + i\mu q\}, & \alpha = 1. \end{cases} \quad (23)$$

Здесь μ параметр, характеризующий сдвиг плотности распределения. Для распределений, у которых есть среднее $1 \leq \alpha \leq 2$, параметр μ является средним. Новый параметр β характеризует асимметрию распределения. Когда $\beta = 0$ плотность распределения, для которой есть среднее, симметрична относительно этого среднего. Если $\beta \neq 0$ плотность распределения становится ассиметричной. Параметр β меняется в области $-1 \leq \beta \leq 1$ и не влияет ни на устойчивость распределения, ни на его поведение при масштабировании.

Основные свойства функции плотности распределения

$$p_{\alpha,\beta}(x; \mu, \sigma) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dq \varphi_{\alpha,\beta}(q) e^{-iqx}$$

даются соотношениями

$$p_{\alpha,\beta}(x; \mu, \sigma) = \frac{1}{\sigma} p_{\alpha,\beta}\left(\frac{x - \mu}{\sigma}; 0, 1\right), \quad p_{\alpha,-\beta}(x; 0, 1) = p_{\alpha,\beta}(-x; 0, 1).$$

Для $0 < \alpha < 2$ распределения $p_{\alpha,\beta}(x; 0, 1)$ представляются через функции Фокса [32]. Для больших $|x|$ хвосты функции плотности распределения вероятностей уменьшаются с ростом $|x|$ степенным образом $|x|^{-\alpha-1}$, $0 < \alpha < 2$.

Каждый процесс Леви может быть построен как сумма дрейфового процесса, винеровского процесса и составного пуассоновского процесса. Краткое пояснение состоит в следующем. Характеристическая функция дрейфового и винеровского процессов дается выражением

$$\varphi_W(q) = \exp(i\mu t q - t\sigma^2 q^2),$$

тогда как составного пуассоновского процесса

$$\varphi_{J(t)}(q) = \exp\left[t \int_{-\infty}^{\infty} \lambda(\delta) (e^{iq\delta} - 1) d\delta\right] = \exp\left[t\lambda \int_{-\infty}^{\infty} p(\delta) (e^{iq\delta} - 1) d\delta\right].$$

Составляющие пуассоновского процесса имеют скорость $\lambda(\delta)$ и величину скачка δ . Средняя скорость скачка на единицу времени $\lambda = \int_{-\infty}^{\infty} \lambda(\delta) d\delta$, $\lambda(\delta)/\lambda = p(\delta)$ дает плотность распределения вероятности того, что величина скачка равна δ .

Процесс Леви может быть строго определен и в случае, в котором скорость скачка может стремиться к бесконечности, если размер скачков стремиться к нулю. Для этого необходимо разбить интеграл по δ на две части, один для $\delta > 1$, и один для $\delta \leq 1$. Для скачков, величина которых больше единицы, плотность скорости скачка должна быть конечной $\int_{|\delta|>1} \lambda(\delta) d\delta < \infty$.

Скорость скачка может стремиться к бесконечности, если величина скачка стремиться к нулю. Это заставляет процесс перемещаться вне составного скачкообразного

процесса, а различия между скачками, дрейфом и диффузией размываются. Поскольку $e^{iq\delta} - 1 = iq\delta - \frac{q^2\delta^2}{2!} - i\frac{q^3\delta^3}{3!} + \dots$, то слагаемые $iq\delta$ и $\frac{q^2\delta^2}{2!}$ в случае $\lambda(\delta) \rightarrow \infty$ при $\delta \rightarrow 0$ дают дрейфовое и винеровское слагаемые. Исключая их, получаем, что характеристическую функцию процесса Леви в виде (теорема Леви-Хинчина)

$$\varphi_{J(t)}(q) = \exp[iq\mu - \sigma^2 q^2 t] \exp\left\{t \left[\int_{|\delta| \leq 1} \lambda(\delta)(e^{iq\delta} - 1 - iq\delta) d\delta + \int_{|\delta| > 1} \lambda(\delta)(e^{iq\delta} - 1) d\delta \right]\right\}, \quad (24)$$

где мера (плотность) Леви $\lambda(\delta)$ удовлетворяет условиям

$$\int_{|\delta| > 1} \lambda(\delta) d\delta < \infty, \quad \int_{|\delta| \leq 1} \lambda(\delta) \delta^2 d\delta < \infty$$

и для α -устойчивых процессов оказывается такой

$$\lambda(\delta) = \begin{cases} a\delta^{-(\alpha+1)}, & \delta > 0; \\ b|\delta|^{-(\alpha+1)}, & \delta < 0, \end{cases} \quad a > 0, \quad b > 0. \quad (25)$$

С учетом описанного представления процесса Леви уравнение (21) может быть заменено таким

$$dz = f(z, t)dt + g(z, t)dW(t) + r(z, t)dJ'(t), \quad (26)$$

где $dJ'(t)$ — инкремент регуляризованного (описанного выше образом) составного пуассоновского процесса, который в свою очередь можно представить в виде

$$dJ'(t) = \sum_{\delta} \delta dN(\lambda, \delta, t).$$

Справедлива алгебра

$$dW(t)dW(t) = dt, \quad dW(t)dN(\lambda, \delta, t) = dt dN(\lambda, \delta, t) = dt dW(t) = 0, \quad (27)$$

$$dN(\lambda, \delta, t)dN(\lambda', \delta', t') = dN(\lambda, \delta, t)\delta_{\lambda\lambda'}\delta_{\delta\delta'}\delta_{tt'}, \quad \langle dW(t) \rangle = 0, \quad \langle dN(\lambda, \delta, t) \rangle = \lambda dt.$$

В случае простейших составных процессов линейные стохастические дифференциальные уравнения типа (21), (26), (27) легко решаются [33].

4. Дробная производная в уравнении Фоккера-Планка для процесса Леви

Вместо решения стохастических дифференциальных уравнений (21), (26) и (27) обычно решают уравнения для плотности вероятности типа уравнения Фоккера-Планка. В отличие от стандартного случая винеровского процесса уравнение типа Фоккера-Планка для процессов Леви общего вида содержит дробные производные. Это легко увидеть в простейшем случае (22). Плотность распределения $p(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iqx} \varphi(q) dq$, будучи продифференцированной по времени, удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iqx} (-D|q|^{\alpha}) \varphi(q) dq.$$

Поскольку $\mathcal{F}(D_{\pm}^{\alpha} f(x), k) = (\mp ik)^{\alpha} \widehat{f}(k)$, то $\mathcal{F}((D_{+}^{\alpha} + D_{-}^{\alpha})f(x), k) = 2|k|^{\alpha} \cos(\frac{\alpha\pi}{2})$, так что получаем для плотности вероятности α -устойчивого процесса Леви уравнение с дробными производными

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^{\alpha}}{\partial |x|^{\alpha}} p(x, t). \quad (28)$$

где введена симметричная дробная производная

$$\frac{\partial^\alpha}{\partial |x|^\alpha} p(x) = -\frac{1}{2 \cos(\frac{\alpha\pi}{2})} \{D_+^\alpha p(x) + D_-^\alpha p(x)\}. \quad (29)$$

5. Вывод уравнения Фоккера-Планка для процесса Леви из стохастического дифференциального уравнения

Простейшее стохастическое дифференциальное уравнение Леви в случае представления процесса Леви составным пуассоновским процессом имеет вид $dx(t) = dJ(t)$ с $dJ(t) = \sum_\delta \delta dN(\lambda, \delta, t)$ и алгеброй (27). Инкремент произвольной «хорошей» функции $f(x)$ можно представить так

$$\begin{aligned} df(x) &= df(x(J(t))) = f(x(J(t) + dJ(t))) - f(x(J(t))) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{\partial^k f(x)}{\partial x^k} (dJ(t))^k = \\ &= \sum_\delta dN(\lambda, \delta, t) \{f(x + \delta) - f(x)\}. \end{aligned}$$

После усреднения с учетом формул (25) и (27)

$$\frac{\langle df \rangle}{dt} = a \left\langle \int_0^\infty \frac{f(x + \delta) - f(x)}{\delta^{\alpha+1}} d\delta \right\rangle + b \left\langle \int_{-\infty}^0 \frac{f(x + \delta) - f(x)}{|\delta|^{\alpha+1}} d\delta \right\rangle. \quad (30)$$

Для представления слагаемых в (30) через дробные производные, преобразуем дробные производные на прямой (18) следующим образом. Пусть для определенности $0 < \alpha < 1$. Тогда

$$\begin{aligned} D_+^\alpha f(x) &:= \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{d}{dx} \int_{-\infty}^x du f(u) (x-u)^{-\alpha} = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \int_0^\infty dt \frac{d}{dx} f(x-t) t^{-\alpha} = \\ &= \frac{\alpha}{\Gamma(1-\alpha)} \int_0^\infty dt \frac{d}{dx} f(x-t) \int_t^\infty \frac{d\xi}{\xi^{\alpha+1}} = \frac{\alpha}{\Gamma(1-\alpha)} \int_0^\infty d\xi \frac{f(x) - f(x-\xi)}{\xi^{\alpha+1}}. \end{aligned}$$

Таким образом, возникает определение производной Маршо [25] ($0 < \alpha < 1$)

$$\mathbf{D}_+^\alpha f(x) := \frac{\alpha}{\Gamma(1-\alpha)} \int_0^\infty d\xi \frac{f(x) - f(x-\xi)}{\xi^{\alpha+1}} = \frac{\alpha}{\Gamma(1-\alpha)} \int_{-\infty}^x d\xi \frac{f(x) - f(\xi)}{(x-\xi)^{\alpha+1}}.$$

На достаточно хороших функциях $f(x)$ обсуждаемые производные совпадают $\mathbf{D}_+^\alpha f(x) = D_+^\alpha f(x)$. Аналогично вводится производная Маршо, заменяющая $D_-^\alpha f(x)$:

$$\mathbf{D}_-^\alpha f(x) := \frac{\alpha}{\Gamma(1-\alpha)} \int_0^\infty d\xi \frac{f(x) - f(x+\xi)}{\xi^{\alpha+1}}.$$

В результате нетрудно заметить, что

$$\frac{\langle df \rangle}{dt} = -a \frac{\Gamma(1-\alpha)}{\alpha} \langle \mathbf{D}_-^\alpha f(x) \rangle - b \frac{\Gamma(1-\alpha)}{\alpha} \langle \mathbf{D}_+^\alpha f(x) \rangle.$$

Преобразовать среднее $\langle p(x, t) \rangle$ плотность распределения вероятности для $x(t)$

$$\langle \mathbf{D}_-^\alpha f(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx p(x, t) \mathbf{D}_-^\alpha f(x).$$

позволяет правило дробного интегрирования по частям

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx p(x, t) \mathbf{D}_+^\alpha f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) \mathbf{D}_-^\alpha p(x, t).$$

Тогда уравнение Фоккера-Планка получается в виде, обобщающим результат (28),(29):

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = -a \frac{\Gamma(1-\alpha)}{\alpha} \mathbf{D}_+^\alpha p(x, t) - b \frac{\Gamma(1-\alpha)}{\alpha} \mathbf{D}_-^\alpha p(x, t).$$

Этот вывод демонстрирует мощь подхода на основе стохастических дифференциальных уравнений и обобщает обычный вывод уравнения Фоккера-Планка в случае гауссовского процесса (см., например, [28]) на негауссовские процессы Леви с параметром $0 < \alpha < 1$.

6. Уравнение Фоккера-Планка для уравнения Ланжевена в случае процесса Леви

Рассмотрим движение частицы со скоростью v под действием регулярной F и флуктуирующей сил $A(t)$ в среде с трением ν . Уравнения Ланжевена представим в виде

$$dx = v dt, \quad dv = -(\nu v - F) dt + S(dt),$$

где $S(dt) = \int_t^{t+dt} A(t') dt'$ - процесс Леви с характеристической функцией (22).

Интегральное уравнение для функции f плотности вероятности в фазовом пространстве в марковском приближении запишем как

$$f(x, v, t + \Delta t) = \iint d(\Delta x) d(\Delta v) f(x - \Delta x, v - \Delta v, t) \Psi(x - \Delta x, v - \Delta v; \Delta x, \Delta v, \Delta t),$$

где $\Psi(x, v; \Delta x, \Delta v, \Delta t)$ - вероятность перехода (вероятность координате x и скорости v получить приращения соответственно Δx и Δv за интервал времени Δt). По сути дела это уравнение описывает случайное блуждание в двумерном (фазовом) пространстве, при котором за время Δt совершается скачок на величину $(\Delta x, \Delta v)$, не статистически зависящий от величины предыдущих скачков.

Вероятность перехода представляется в виде

$$\Psi(x, v; \Delta x, \Delta v, \Delta t) = \psi(x, v; \Delta v, \Delta t) \delta(\Delta x - v \Delta t),$$

$$\psi(x, v; \Delta v, \Delta t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} \exp[-ik(\Delta v v + \nu v \Delta t - F \Delta t) - D|k|^\alpha \Delta t].$$

При $\Delta t \rightarrow 0$ получаем

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \frac{\partial f}{\partial x} = - \int d(\Delta v) f(x, v - \Delta v, t) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} \exp(-ik \Delta v) \{ ik(v - \Delta v)v - ikF + D|k|^\alpha \}.$$

Откуда нетрудно получить, с учетом (29) уравнение Фоккера-Планка в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \frac{\partial f}{\partial x} + F \frac{\partial f}{\partial v} = \nu \frac{\partial(vf)}{\partial v} + D \frac{\partial^\alpha}{\partial |v|^\alpha} f.$$

Таким образом, обобщение уравнения Фоккера-Планка в случае «прямого» воздействия на открытую систему α -устойчивого процесса Леви достигается простой заменой обычной частной производной второго порядка на дробную производную порядка α . Случай $\alpha = 1$ здесь выделен, однако никак не проявляется, если использовать для решения уравнений преобразование Фурье [34]. Некоторые решения и анализ полученного уравнения даны в работе [34]. Там же рассмотрено уравнение Эйнштейна-Смолуховского с дробными производными.

7. Дробные производные в случае подчиненного случайного процесса

Проявления процессов Леви с бесконечной дисперсией в случае физической системы, в силу ее конечности, довольно сложно представить. Однако процессы Леви могут проявиться своеобразно, определяя стохастические моменты переходов в стандартных физических процессах, в том числе и на основе броуновского движения. Такое не прямое воздействие состоит в введении стохастической операционной временной переменной посредством α -устойчивого процесса Леви с $0 < \alpha < 1$. Условие на параметр α необходимо, чтобы случайный процесс, определяющий стохастическую временную переменную, имел неотрицательные приращения. Введение стохастического операционного времени определяет важный класс так называемых подчиненных (субординированных) случайных процессов [35].

Модель непрерывного во времени броуновского движения [36–38], в отличие от обычного одномерного броуновского движения, описывает случайные скачки величины R_i , которые происходят не в фиксированные моменты времени $\tau = i\delta\tau$, $i = 0, 1, 2, \dots$, а после случайного времени ожидания T_i между последовательными скачками. Величины T_1, T_2, \dots представляют собой неотрицательные независимые одинаково распределенные (с плотностью вероятности $\varphi(t)$) случайные переменные, принадлежащие устойчивому вероятностному распределению с параметром α . К моменту времени t такие случайные блуждания совершат не детерминированное число $1 + [t/\delta\tau]$ скачков, а некоторое случайное число $N(t)$, определяемое условием $N(t) := \max\{N : T(N) \leq t\}$, где $T(N) = \sum_{i=1}^N T_i$ — суммарное время ожидания N -го скачка. Координата броуновской частицы, находившейся в начальный момент времени в начале координат, к моменту времени t будет равна величине $r(t) := R(N(t)) = \sum_{i=1}^{N(t)} R_i$. Такой процесс получил название непрерывного во времени броуновского движения (НВБД). Будем обозначать плотность вероятности такого процесса на оси x как $p^r(x, t)$. При этом наряду с НВБД есть процесс простого броуновского движения (ПБД) в операционном времени τ с координатой $R(\tau) := R(1 + [\tau/\delta\tau]) = \sum_{i=1}^{1+[\tau/\delta\tau]} R_i$.

Плотность вероятности этого процесса обозначаем как p^R . Тогда

$$p^r(t, x) = \int_0^\infty p^R(\tau, x) p^S(\tau, t) d\tau, \quad (31)$$

где $p^S(\tau, t)$ — вероятность совпадения операционного τ и истинного времени t . Для $p^r(t, x)$ имеем интегральное уравнение

$$p^r(t, x) = \delta(x)\Psi(t) + \int_0^t \varphi(t-t') dt' \int_{-\infty}^\infty w(x-x') p^r(t', x') d\tau,$$

где $\Psi(t) = 1 - \int_0^t \varphi(t') dt'$ - вероятность пребывания в начальном состоянии, $w(x)$ - вероятность скачка на величину x .

Грубо говоря, $N(t) = \{N : T(N) = t\}$ и поэтому является обратной функцией к $T(N)$, т.е. $T(N(t)) = t$. В пределе $\delta\tau \rightarrow 0$ имеем следующие α -устойчивые процессы

$$(1/\delta\tau)^{-1/\alpha} T(\tau/\delta\tau) \rightarrow U(\tau), \quad (\delta\tau)^\alpha N(t/\delta\tau) \rightarrow S(t) = \inf\{\tau : U(\tau) > t\},$$

$$(\delta\tau)^{1/2} \mathbf{R}(\tau/\delta\tau) \rightarrow X(\tau), \quad (\delta\tau)^{\alpha/2} \mathbf{R}(N(\frac{t}{\delta\tau})) \rightarrow \{(\delta\tau)^\alpha\}^{1/2} \mathbf{R}(N(\frac{t}{(\delta\tau)^\alpha})) \rightarrow X(S(t)),$$

причем $aS(t) = S(a^{1/\alpha}t)$ и $U(S(t)) = t$ (равенство почти наверное).

НВБД дает пример так называемых подчиненных или субординированных случайных процессов. Говорят, что $X(S(t))$ является подчиненным к процессу $X(t)$ и направляется процессом $S(t)$, который называется направляющим. Направляющий процесс иначе называют рандомизированным операционным временем.

Вероятностные характеристики направляющего процесса. Обозначим функцию плотности распределения вероятности для $U(\tau)$ через $p^T(t, \tau)$, а для $S(t)$ она дается $p^S(\tau, t)$. Тогда

$$p^S(\tau, t) = -\frac{\partial}{\partial\tau} \int_0^t p^T(t', \tau) dt'.$$

Тогда для $S(t)$ получаем

$$\langle \exp(-vS(t)) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-vt^\alpha)^n}{\Gamma(1+n\alpha)} = E_\alpha(-vt^\alpha).$$

С учетом свойств функции Миттаг-Леффлера получаем плотность вероятности $S(t)$ в виде

$$p^S(\tau, t) = t^{-\alpha} M_\alpha(\tau/t^\alpha), \quad (32)$$

где введена M -функция Райта [39]²

$$M_\alpha(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-z)^k}{k! \Gamma(1 - \alpha - k\alpha)}.$$

В результате несложных вычислений, полагая для ПБД функцию распределения в виде $p^R(\tau, x) = (\pi 2D\tau)^{-1/2} \exp(-x^2/(2D\tau))$, для НВБД находим [40]

$$\mathcal{L}(p^r(t, x), s) = s^{\alpha-1} \mathcal{L}(p^R(t, x), s^\alpha), \quad p^r(t, x) = f(x) + \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^t d\tau (t-\tau)^{\alpha-1} \frac{D}{2} \frac{\partial^2 p^r(\tau, x)}{\partial x^2},$$

или в эквивалентной форме, используя дробную производную Римана-Лиувилля

$$D_t^\alpha p^r(t, x) - \frac{f(x)t^{-\alpha}}{\Gamma(1-\alpha)} = \frac{D}{2} \frac{\partial^2 p^r(t, x)}{\partial x^2}. \quad (33)$$

Здесь $f(x)$ - начальное распределение. Решение и дальнейшее обсуждение в работе [40].

²Функция $M_\alpha(z)$ неотрицательна для $z \geq 0$ и нормируема $\int_0^\infty M_\alpha(z) dz = 1$, с образом Лапласа $\mathcal{L}(M_\alpha(t), s) = E_{\alpha,1}(-s)$. При $0 < \alpha \leq 1/2$ она монотонно убывает, а при $1/2 < \alpha < 1$ имеет максимум в некоторой точке, зависящей от α . Кроме того, $M_1(z) = \delta(z-1)$, $M_{1/2}(z) = \pi^{-1/2} e^{-z^2/4}$, $M_{1/3}(z) = 3^{2/3} Ai(z/3^{1/3})$, $Ai(z)$ - функция Эйри.

Интересное развитие НВБД получило в недавней работе [41], в которой скачки в случайные моменты времени определенным образом сгруппированы и вводится составной субординированный процесс, позволяющий исследовать релаксацию в сложных системах.

8. Заключение

В статье рассмотрены основные стохастические факторы, лежащие в обосновании моделей, описываемых уравнениями с дробными операторами. Можно рассматривать комбинированное воздействие этих факторов, в частности модели открытых систем, подверженных действию как процессов Леви, так и субординированных случайных процессов. В недавно опубликованных книгах [42–44] рассмотрен еще ряд моделей и приведена обширная библиография.

Некоторые физические приложения моделей с дробными производными можно найти в книгах [42–44]. Там же обсуждаются интерпретации дробных производных по времени как своеобразной памяти и немарковости (см., также, [40]), а дробных производных по пространственным переменным как отражение самоподобия и фрактальных свойств среды.

Другим фактором появления дробных операторов является обоснование формальных математических преобразований, например типа

$$\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} = \left(\frac{\partial^{1/2}}{\partial t^{1/2}} - \frac{\partial}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial^{1/2}}{\partial t^{1/2}} + \frac{\partial}{\partial x} \right).$$

Кроме того, часто традиционные модели обобщают простой заменой обычных операторов на дробные [44].

Дальнейшее взаимодействие сосредоточенной системы также иногда можно описывать уравнениями с дробной производной. Строгим примером является цепочка классических осцилляторов, которые взаимодействуют не только с ближайшими соседями, но и с остальными. При переходе в описании такой системы к континуальному пределу для некоторых типов взаимодействий получаются уравнения с дробными производными по пространственным переменным [45].

Как и в случае некоторых типов обычных детерминированных уравнений в частных производных, уравнения с дробными производными в ряде случаев могут быть промоделированы численным решением соответствующего стохастического дифференциального уравнения типа (26), (27).

Автор выражает благодарность Виталию Владимировичу Самарцеву за поддержку.

Литература

- [1] Kohlrausch R. Ueber das Dellmannsche Elektrometer // Ann. Phys. Lpz. — 1847. — V.12. — P. 353–405.
- [2] Lakes R. Viscoelastic Materials. CUP, 2009.
- [3] Phillips J.C. Stretched exponential relaxation in molecular and electronic glasses // Rep.Progr. Phys. — 1996. — V. 59. — P.1133–1207.
- [4] Chamberlin R.F. Experiments and theory of the nonexponential relaxation in liquids, glasses, polymers, and crystals, Phase Transitions 1998. — V.65, N.1-4. — P.169-209.
- [5] Огородников И.Н., Пустоваров В.А. Аномальная релаксация околоримесных экситонов в кристаллах боратов лития, легированных ионами церия // Письма в ЖЭТФ. — 2012. — Т.96. В.5. — С.338–342.
- [6] Madsen K.H., Ates S., Lund-Hansen T., Loffler A., Reitzenstein S., Forchel A., Lodahl P. Observation of non-markovian dynamics of a single quantum dot in a micropillar cavity // Phys.Rev.Lett. — 2011. — V.106. — P.233601.
- [7] Сибатов Р.Т., Учайкин В.В. Дробно-дифференциальный подход к описанию дисперсионного переноса в полупроводниках // УФН — 2009. — Т.179. В.10. — С.1079–1104.
- [8] Sibatov R.T. Statistical interpretation of transient current power-law decay in colloidal quantum dot arrays // Phys. Scr. — 2011. — V.84 025701.

- [9] Jonscher A.K. Dielectric Relaxation in Solids. London, Chelsea Dielectrics Press, 1983; Jonscher A.K. Universal Relaxation Law. London, Chelsea Dielectrics Press, 1996.
- [10] Berg M.A. Multidimensional Incoherent Time-Resolved Spectroscopy and Complex Kinetics // *Advances in Chemical Physics*, — 2012. — V.150. — P.1-102.
- [11] Disorder Effects on Relaxational Processes. Eds. Richert R., Blumen A. Berlin, Springer, 1994.
- [12] Maimistov A.I., Basharov A.M. Nonlinear optical waves. Dordrecht, Kluwer Academic 1999.
- [13] Mainardi F. Fractional relaxation-oscillation and fractional diffusion-wave phenomena // *Chaos, Solitons and Fractals* — 1996. — V.7, N.9. — P.1461–1477.
- [14] Mainardi F., Gorenflo R. Time-fractional derivatives in relaxation processes: A tutorial survey // *Fractional calculus & Applied analysis* 2007. V.10. N.3. P.269-308; Mainardi F. Fractional calculus and waves in linear viscoelasticity, London, Imperial College Press, 2010; Gorenflo R. Mittag-Leffler Waiting Time, Power Laws, Rarefaction, Continuous Time Random Walk, Diffusion Limit // *Proc. Of the National Workshop on Fractional Calculus and Statistical Distributions*, November 25-27, 2009 in: arXiv:1004.4413v1 [math.PR] 26 Apr 2010.
- [15] Zaslavsky G.M. Hamiltonian chaos and fractional dynamics. — Oxford, 2005.
- [16] Metzler R., Klafter J. The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach. *Phys.Reports* — 2000. — V.339. — P.1–77.
- [17] Breuer H.-P., Petruccione F. Theory of open quantum systems. — Oxford, 2002.
- [18] Башаров А.М. Квантовая теория открытых систем на основе стохастических дифференциальных уравнений обобщенного ланжевеновского (невинеровского) типа // *ЖЭТФ*. — 2012. — Т. 142, В.3(9). — С.419-441.
- [19] Oldham K.B., Spanier J. The fractional calculus. Theory and applications of differentiation and integration to arbitrary order. Academic Press, 1974.
- [20] Kilbas A.A., Srivastava H.M., Trujillo J.J. Theory and Applications of Fractional Differential Equations. Amsterdam, Elsevier, 2006.
- [21] Герасимов А.Н. Обобщение линейных законов деформации и их приложение к задачам внутреннего трения. АН СССР. Прикладная математика и механика // 1948. — Т.12. — С.251–259.
- [22] Caputo M. Lineal model of dissipation whose Q is almost frequency independent - II. // *Geophys. J. Astronom. Soc.* — 1967. — V.13. — P.529–539.
- [23] Miller K.S., Ross B. An Introduction to the fractional calculus and fractional differential equations. N.-Y., John Wiley & Sons, 1993.
- [24] Podlubny I. Fractional differential equations. Academic Press, 1999.
- [25] Самко С.Г., Килбас А.А., Маричев О.И. Интегралы и производные дробного порядка. Минск, Наука и Техника, 1987.
- [26] Нахушев А.М. Дробное исчисление и его применение. — М.: Физматлит, 2003.
- [27] Псху А.В. Уравнения в частных производных дробного порядка. М.: Наука, 2005.
- [28] Гардинер К.В. Стохастические методы в естественных науках. — М.: Мир, 1986.
- [29] Applebaum D. Levy processes and stochastic calculus. — CUP, 2009.
- [30] Sato K. Lévy Processes and Infinitely Divisible distributions. — CUP, 1999.
- [31] Kyprianou A. Introductory lectures on fluctuations of Levy processes with applications. — Springer, 2006.
- [32] Mainardi F., Pagnini G., Saxena R.K. Fox H functions in fractional diffusion // *J.Comp.Appl.Math.* — 2005. — V.178. — P.321–331.
- [33] Jacobs K. Stochastic Processes for Physicists. — CUP, 2010.
- [34] Chechkin A.V., Gonchar V.Yu. Linear relaxation processes governed by fractional symmetric kinetic equations// *ЖЭТФ* 2000. — Т.118. В.3. — С. 730–748.
- [35] Bertoin J. Subordinators, Lévy processes with no negative jumps, and branching processes. University of Aarhus, Aarhus, Denmark, 2000.
- [36] Montroll E.W., Weiss G.H. Random Walks on Lattices. II // *J.Math.Phys.* — 1965. — V.6. — P.167.
- [37] Scher H., Montroll E.W. Anomalous transit time dispersion in amorphous solids // *Phys.Rev.* — B 1975. V.12. — P.2455.
- [38] Shlesinger M. Asymptotic solutions of continuous time random walks // *J.Stat.Phys.* — 1974. — V.10. — P.421–434.
- [39] Mainardi F., Mura A., Pagnini G. The M-Wright Function in Time-Fractional Diffusion Processes: A Tutorial Survey // *International Journal of Differential Equations* — 2010. — V.2010. — Article ID 104505.
- [40] Станиславский А.А. Вероятностная интерпретация интеграла дробного порядка // *ТМФ* 2004. — Т.138. В.3. — С.491–507.
- [41] Weron K., Stanislavsky A., Jurlewicz A., Meerschaert M.M., Scheffler H.-P. Clustered continuous-time random walks: diffusion and relaxation consequences // *Proc. R. Soc. A* — 2012. — V.468. — P.1615–1628.

- [42] Meerschaert M.M., Sikorskii A. Stochastic Models for Fractional Calculus. Berlin, Walter de Gruyter & Co, 2012.
- [43] Учайкин В.В. Метод дробных производных. — Ульяновск: Артишок, 2008.
- [44] Тарасов В.Е. Модели теоретической физики с интегро-дифференцированием дробного порядка. — М.: ИКИ, 2011.
- [45] Tarasov V.E. Continuous limit of discrete systems with long-range interaction // J. Phys. A: Math. Gen. — 2006. — V.39 — P.14895–14910.

THE STOCHASTIC FOUNDATION OF THE NANOPARTICLE KINETIC DESCRIPTION BY DIFFERENTIAL EQUATIONS WITH FRACTIONAL DERIVATIVES

A.M. Basharov

The paper has been aimed at reviewing the basic concepts of fractional analysis, and typical general kinetic cases of localized open systems giving rise to applying the equations with fractional derivatives.

Keywords: open systems, transport processes and relaxation, subordinated processes and Levy processes, stochastic differential equations.

A.M. Basharov – PhD, Senior Researcher of NRC “Kurchatov Institute”, Center of Fundamental Research; associate professor of Moscow Institute of Physics and Technology, Department of Nanotechnologies and Informatics, Subdepartment of Mathematics and Mathematical Methods of Physics, basharov@gmail.com

МЕЖАТОМНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В МЕТАЛЛАХ ИМЕЮЩИХ ОБЪЁМНО-ЦЕНТРИРОВАННУЮ КУБИЧЕСКУЮ РЕШЁТКУ

В. Е. Зализняк

Сибирский Федеральный Университет, Красноярск, Россия

vzalizniak@sfu-kras.ru

PACS 34.20.Cf

Приводятся параметры потенциала взаимодействия для 10 металлов имеющих при нормальных условиях ОЦК решётку. Потенциал взаимодействия построен на основе метода внедрённого атома (В.Е. Зализняк, О.А. Золотов, Наносистемы: Физика, Химия, Математика, 2012, 3(1), 76). Подбор параметров потенциала взаимодействия осуществляется из условия устойчивости равновесной решётки для экспериментальных значений параметров решётки и с использованием экспериментальных значений энергии связи, энергии образования вакансии и упругих постоянных.

Ключевые слова: потенциал межатомного взаимодействия, метод внедрённого атома.

Обозначения

a — параметр равновесной кристаллической решётки,
 E_c, E_{vf} — энергия связи и энергия образования вакансии,
 B — модуль объёмного сжатия,
 c_{11}, c_{12}, c_{44} — упругие постоянные кристалла.

1. Введение

Популярным методом построения эмпирических потенциалов взаимодействия в металлах является метод внедрённого атома (ЕАМ). Основные идеи этого метода изложены в работах [1, 2]. Часто для описания взаимодействия в металлах имеющих ОЦК решётку используется потенциал FS (Finnis-Sinclair potential) [3], который параметризован для шести металлов: Fe, V, Mo, Nb, Ta, W. Недавно был предложен потенциал для щелочных металлов [4]. Также были разработаны потенциалы и для отдельных металлов: Nb [5], Cr [6] и Fe [7]. В методе внедрённого атома энергия набора атомов есть сумма энергии парных взаимодействий и энергии необходимой для внедрения каждого атома в электронную плотность, которая создаётся всеми другими атомами. Такое приближение математически формулируется следующим образом

$$E_{tot} = \sum_{n=1}^N E_n, \quad E_n = F(\rho_n) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq n}}^N \varphi(r_{nm}), \quad \rho_n = \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq n}}^N \rho(r_{nm}),$$

где E_{tot} — энергия системы из N атомов, ρ_n — электронная плотность в точке положения атома n в которую вносят вклад все окружающие атомы, $\rho(r_{nm})$ — вклад электронной плотности от атома m в точке положения атома n , $F(\rho_n)$ — энергия необходимая для того чтобы

поместить атом в электронную плотность ρ_n , $\varphi(r_{nm})$ — парный потенциал взаимодействия между атомами n и m , находящимися на расстоянии r_{nm} .

2. Потенциал взаимодействия

В работе [8] была предложена следующая аппроксимация плотности заряда электронного облака:

$$\rho(r) = \rho_0(1 + \beta r)^2 e^{-\alpha r}, \quad (1)$$

где α и β — параметры распределения заряда. Потенциал парного взаимодействия строится на основе электростатического взаимодействия двух атомов с приведённой выше плотностью заряда электронного облака и имеет вид [8]

$$\varphi(r) = \varepsilon \cdot \exp(-\alpha r) \sum_{n=-1}^6 a_n (\alpha r)^n, \quad (2)$$

где параметры a_n зависят от α и β . Функция $F(\rho)$ задавалась в следующем виде

$$F(\rho) = \sum_{n=0}^4 c_n \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^n, \quad (3)$$

где ρ_e — равновесная электронная плотность.

3. Результаты параметризации

Для того чтобы определить потенциал взаимодействия между атомами металла одного сорта необходимо подобрать только два параметра α и β . Из процедуры параметризации [8] следует, что параметр равновесной решётки, значения энергии связи, энергии образования вакансии и модуля объёмного воспроизводства точно. При параметризации учитывалось влияние только ближайших атомов, при этом радиус усечения задавался равным $2a$.

Далее приводятся результаты параметризации для десяти металлов имеющих ОЦК решётку при нормальных условиях. Значения физических величин, используемых для нахождения параметров α и β для этих металлов, приведены в Таблице 1. Параметры функции распределения электронной плотности приведены в Таблице 2. Таблицы 3 и 4 содержат параметры парного потенциала взаимодействия. Коэффициенты функций $F(\rho)$ приведены в Таблицах 5 и 6.

ТАБЛИЦА 1

	a , Å	E_c , eV	E_{vf} , eV	B , eV/Å ³	c_{11} , eV/Å ³	c_{12} , eV/Å ³	c_{44} , eV/Å ³
Li	3,51 [9]	1,65 [9]	0,34 [10]	0,081 [18]	0,09 [18]	0,076 [18]	0,067 [18]
Na	4,29 [9]	1,13 [9]	0,39 [11]	0,045 [19]	0,052 [19]	0,042 [19]	0,032 [19]
K	5,34 [9]	0,94 [9]	0,39 [12]	0,023 [20]	0,026 [20]	0,021 [20]	0,018 [20]
V	3,03 [9]	5,31 [9]	2,10 [13]	0,97 [21]	1,427 [21]	0,743 [21]	0,277 [21]
Cr	2,84 [9]	4,10 [9]	2,20 [14]	1,01 [22]	2,185 [22]	0,423 [22]	0,630 [22]
Fe	2,87 [9]	4,28 [9]	1,60 [15]	1,04 [21]	1,440 [21]	0,84 [21]	0,726 [21]
Nb	3,30 [9]	7,57 [9]	2,75 [16]	1,02 [21]	1,50 [21]	0,784 [21]	0,176 [21]
Mo	3,147 [9]	6,82 [9]	3,10 [16]	1,62 [21]	2,89 [21]	0,985 [21]	0,680 [21]
Ta	3,30 [9]	8,10 [9]	2,18 [3]	1,25 [23]	1,66 [23]	0,987 [23]	0,545 [23]
W	3,16 [9]	8,90 [9]	3,95 [17]	1,937 [21]	3,26 [21]	1,276 [21]	1,020 [21]

ТАБЛИЦА 2. Параметры функции распределения электронной плотности

	α , 1/Å	β , 1/Å	ρ_0 , e/Å ³
Li	1.3741	12.3400	0.0003
Na	0.9492	0.9872	0.0185
K	0.9388	-14.0020	0.0002
V	1.4807	3.4820	0.0365
Cr	1.9612	-4.1890	0.1678
Fe	2.0645	-3.0010	0.5162
Nb	1.0430	0.4320	0.3339
Mo	1.8801	-2.7450	0.6233
Ta	1.8775	-2.2190	1.8014
W	1.9080	-2.5400	1.4323

ТАБЛИЦА 3. Параметры парного потенциала взаимодействия

	Li	Na	K	V	Cr
ε , eV	1.6338	1.5319	2.2685	8.4994	14.2185
a_{-1}	1	1	1	1	1
a_0	0.6745	0.6226	0.6859	0.6545	0.7108
a_1	0.4595	0.2537	0.5265	0.3657	0.7286
a_2	1.03397E-02	-1.2357E-02	1.7636E-02	-1.4538E-05	3.9014E-02
a_3	-1.2734E-02	-1.0752E-02	-1.3196E-02	-1.1957E-02	-1.4280E-02
a_4	-1.5054E-03	-1.1333E-03	-1.5977E-03	-1.3547E-03	-1.8196E-03
a_5	-1.2215E-04	-7.5668E-05	-1.3531E-04	-1.0206E-04	-1.6944E-04
a_6	-5.5350E-06	-2.5469E-06	-6.6116E-06	-4.1006E-06	-1.0051E-05

ТАБЛИЦА 4. Параметры парного потенциала взаимодействия

	Fe	Nb	Mo	Ta	W
ε , eV	12.7692	6.3981	20.2139	17.5124	30.1879
a_{-1}	1	1	1	1	1
a_0	0.7225	0.5545	0.7224	0.7294	0.7255
a_1	0.8810	9.8373E-02	0.8787	1.0154	0.9320
a_2	5.4477E-02	-2.7933E-02	5.4244E-02	6.7676E-02	5.9530E-02
a_3	-1.4891E-02	-8.2447E-03	-1.4882E-02	-1.5333E-02	-1.5067E-02
a_4	-1.9459E-03	-7.2414E-04	-1.9442E-03	-2.0365E-03	-1.9823E-03
a_5	-1.9019E-04	-3.6451E-05	-1.8990E-04	-2.0530E-04	-1.9626E-04
a_6	-1.2778E-05	-8.5227E-07	-1.2735E-05	-1.5251E-05	-1.3710E-05

ТАБЛИЦА 5. Параметры функции $F(\rho)$

	Li	Na	K	V	Cr
$\rho_e, \text{e}/\text{\AA}^3$	0.1163	0.2262	0.2102	1.3742	1.7591
c_0, eV	-1.6457	-1.1292	-0.9396	-5.3075	-4.0968
c_1, eV	-0.2957	-0.3890	-0.3896	-1.8050	-1.9960
c_2, eV	2.4344E-04	2.5376E-03	2.4749E-04	3.9380	2.1053
c_3, eV	-0.8247	-0.2078	-0.1210	0.4088	0.3708
c_4, eV	0.5251	0.5298	0.4287	-2.6673E-02	0.3663

В Таблице 7 приведено сравнение экспериментальных и вычисленных значений упругих постоянных металлов. Первая строка соответствует экспериментальным значениям, вторая – вычисленным значениям. Измерение упругих постоянных проводилось при температуре $< 100 \text{ K}$, погрешность измерений не превышала 1%. Наблюдается хорошее соответствие между вычисленными и экспериментальными значениями упругих постоянных c_{11} и c_{12} для всех металлов, кроме калия. Различие между вычисленными и экспериментальными значениями упругой постоянной c_{44} несколько больше. При этом относительная погрешность определения постоянной c_{44} не превышает 8%, исключая Li, Na, K и Fe.

ТАБЛИЦА 6. Параметры функции $F(\rho)$

	Fe	Nb	Mo	Ta	W
$\rho_e, \text{e}/\text{\AA}^3$	1.8271	1.7488	2.2401	3.3355	3.8809
c_0, eV	-4.2754	-7.5695	-6.8180	-8.0983	-8.897501
c_1, eV	-1.5941	-2.1397	-2.5389	-2.0207	-3.662787
c_2, eV	0.0121	10.0992	5.4617	1.4612	2.721835
c_3, eV	-0.4083	1.9908	1.1016	-1.3857	0.3652
c_4, eV	2.2608	-2.6786	-8.1063E-02	3.2307	2.8781

В Таблице 8 приведены значения упругих постоянных и энергии образования вакансии, вычисленные с помощью потенциала FS в сравнении с экспериментальными данными которые использовались для нахождения параметров потенциала. Первая строка соответствует экспериментальным значениям, вторая – вычисленным значениям. Параметры потенциала FS приведены только для шести металлов [3]: Fe, V, Mo, Nb, Ta, W. Погрешность определения упругих постоянных с помощью потенциалов (1–3) и FS приблизительно равна. Вычисленное с использованием потенциала FS значение энергии образования вакансии для некоторых металлов может значительно отличаться от экспериментальных значений, даже учитывая тот факт, что погрешность определения этой величины в эксперименте может достигать 10%.

ТАБЛИЦА 7. Сравнение экспериментальных и вычисленных значений упругих постоянных

	c_{11} , eV/A ³	c_{12} , eV/A ³	c_{44} , eV/A ³
Li	0,090 0,096	0,076 0,073	0,067 0,040
Na	0,052 0,052	0,042 0,042	0,032 0,019
K	0,026 0,038	0,021 0,015	0,018 0,014
V	1,427 1,428	0,743 0,741	0,277 0,300
Cr	2,185 2,185	0,423 0,423	0,630 0,635
Fe	1,440 1,486	0,84 0,82	0,726 0,580
Nb	1,50 1,50	0,784 0,780	0,176 0,185
Mo	2,89 2,896	0,985 0,982	0,680 0,691
Ta	1,66 1,66	0,987 1,040	0,545 0,539
W	3,26 3,23	1,276 1,292	1,02 1,03

ТАБЛИЦА 8. Сравнение экспериментальных и вычисленных с помощью потенциала FS [3] значений упругих постоянных и энергии образования вакансии

	c_{11} , Mbar	c_{12} , Mbar	c_{44} , Mbar	E_{vf} , eV
V	2,29 2,24	1,21 1,175	0,444 0,448	2,20 2,123
Fe	2,26 2,263	1,40 1,406	1,16 1,155	1,79 1,861
Nb	2,47 2,47	1,35 1,347	0,287 0,287	2,75 2,746
Mo	4,637 4,631	1,578 1,589	1,092 1,087	3,10 2,555
Ta	2,663 2,308	1,582 1,435	0,874 0,913	2,18 2,905
W	5,32 5,308	2,049 2,058	1,631 1,626	3,95 3,707

Литература

- [1] Daw M.S. and Baskes M.I. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals. // *Phys. Rev. Letters.* — 1983. — V.50, №17. — P. 1285.
- [2] Daw M.S. and Baskes M.I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. // *Phys. Rev. B.* — 1983. — V.29. — P. 6443.
- [3] Dai X.D., Kong Y., Li L.H. and Lin B.X. Extended Finnis-Sinclair potential for bcc and fcc metals and alloys. // *J. Phys.: Condensed Matter.* — 2006. — V.18. — P. 4527.
- [4] Wilson R.B. and Riffe D.M. An embedded-atom-method model for alkali-metal vibrations. // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2012. — V.24. — P. 335401.
- [5] Fellingner M.R., Park H. and Wilkins J.W. Force-matched embedded-atom method potential for niobium. // *Phys. Rev. B.* — 2010. — V.81. — P. 144119.
- [6] Lin Z., Johnson R.A. and Zhigilei L.V. Computational study of the generation of crystal defects in a bcc metal target irradiated by short laser pulses. // *Phys. Rev. B.* — 2008. — V.77. — P. 214108.
- [7] Chamati H., Papanicolaou N.I., Mishin Y., D.A. Papaconstantopoulos. Embedded-atom potential for Fe and its application to self-diffusion on Fe(1 0 0). // *Surface Science.* — 2006. — V.600, №9. — P. 1793.
- [8] Зализняк В.Е., Золотов О.А. Универсальный потенциал взаимодействия для чистых металлов // *Наносистемы: физика, химия, математика.* — 2012. — V.3, №1. — С. 76-86.
- [9] Kittel C. *Introduction to solid state physics.* — New York: Wiley, 1996.
- [10] Feder R. Equilibrium defect concentration in crystalline lithium. // *Phys. Rev. B.* — 1970. — V.2, №4. — P. 828.
- [11] Feder R. and Charbneau H. P. Equilibrium defect concentration in crystalline sodium. // *Phys. Rev.* — 1966. — V.149, №2. — P. 464.
- [12] MacDonald D. K. C. Self-diffusion in the alkali metals. // *J. Chem. Phys.* — 1953. — V.21, №1. — P. 177.
- [13] Janot C., George B. and Delcroix P. Point defects in vanadium investigated by Mossbauer spectroscopy and positron annihilation. // *J. Phys. F: Met. Phys.* — 1982. — V.12, №1. — P. 47.
- [14] Schultz H. and Ehrhart P. In *Atomic defects in metals*, Landolt-Bornstein, New series, Group III Springer, Berlin, 1991.
- [15] Puska M. and Nieminen R.M. In: *Density functional methods in chemistry and materials science.* — New York: Wiley, 1997.
- [16] Maier K., Peo M., Saile B., Shaefer H. E. and Seeger A. High-temperature positron annihilation and vacancy formation in refractory metals. // *Phil. Mag. A.* — 1979. — V.40, №5. — P. 701.
- [17] Lee B. J., Baskes M. I., Kim H. and Cho Y. K. Second nearest-neighbor modified embedded atom method potentials for bcc transition metals. // *Phys. Rev. B.* — 2001. — V.64, №18. — P. 184102.
- [18] Felice R. A., Trivisonno J. and Shuele D. E. Temperature and pressure dependence of the single-crystal elastic constants of ^6Li and natural lithium. // *Phys. Rev. B.* — 1977. — V.16, №12. — P. 5173.
- [19] Martinson R. H. Variation of the elastic constants of sodium with temperature and pressure. // *Phys. Rev.* — 1969. — V.178, №3. — P. 902.
- [20] Marquardt W. R., Trivisonno J. Low temperature elastic constants of potassium. // *J Phys and Chem. Solids.* — 1965. — V.26, №2. — P. 273.
- [21] Ledbetter H. and Kim S. Monocrystal elastic constants and derived properties of the cubic and the hexagonal elements: in *Handbook of elastic properties of solids, liquids, and gases*, V.2, Academic Press, 2001.
- [22] Bolef D. I. and de Klark J. Anomalies in the elastic constants and thermal expansion of chromium single crystals. // *Phys. Rev.* — 1963. — V.129, №3. — P. 1063.
- [23] Lide D. R. *Handbook of chemistry and physics*, Boca Raton Fl, CRC Press, 2000.

INTERATOMIC INTERACTION IN BCC METALS

V.E. Zalizniak

Parameters of interatomic potential for 10 bcc metals are presented in this paper. The potential is based on the embedded atom method (V.E. Zalizniak, O.A. Zolotov. Universal interatomic potential for pure metals. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics* 2012, v. 3(1), p.76). Parameters are determined empirically by fitting to the equilibrium lattice constant, sublimation energy, vacancy formation energy and elastic constants.

Key words: interatomic potential, embedded atom method.

V.E. Zalizniak – Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia, Associate Professor, PhD,
vzalizniak@sfu-kras.ru

АДИАБАТИЧЕСКИЕ И ВЕРТИКАЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

И. К. Петрушенко, Н. А. Иванов

Иркутский государственный технический университет,
физико-технический институт, Иркутск, Россия

igor.petrushenko@istu.edu

PACS 03.67.Lx, 31.15.E, 61.48.De

В данной работе в рамках теории функционала плотности рассчитаны вертикальные и адиабатические потенциалы ионизации модельных одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Проанализированы тенденции изменений значений потенциалов ионизации при рассмотрении структур с различными длинами и диаметрами. Выявлены отличия в изменении геометрической структуры ОУНТ различной длины в процессе ионизации.

Ключевые слова: ОУНТ, потенциал ионизации, DFT, BP86.

1. Введение

После открытия углеродных нанотрубок (УНТ) Иджимой в 1991 году интерес к изучению их свойств непрерывно растет [1]. Уникальные структурные, механические, физические, химические и электрические свойства обуславливают их применение во многих областях науки и техники [2–4]. Совершенствование технологий синтеза УНТ в макроскопических масштабах, последние успехи в их разделении по длинам и типам открывают еще большие перспективы практического применения.

Кроме того, УНТ обладают комбинацией свойств, делающих их превосходными эмиттерами электронов: нанометровые размеры, высокие электро- и теплопроводимость, химическая стабильность, механическая прочность и идеальность структуры. Полевая эмиссия нанотрубок была впервые обнаружена в 1995 году и с тех пор интенсивно изучается. Недавно было обнаружено, что эффективная эмиссия электронов возможна не только с концов нанотрубок, но и с их боковой поверхности [5].

Полевая эмиссия, как известно, обладает преимуществами перед термоэлектронной: не требуется нагрева до высоких температур, ток эмиссии почти полностью регулируется внешним полем. Изучению эмиссионных свойств как однослойных (ОУНТ), так и многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) посвящен ряд статей [6–7]. Многочисленные примеры применения ОУНТ и МУНТ в качестве эмиттеров электронов можно посмотреть, например, в статье [8].

Удивительно, что изучению потенциалов ионизации (IP), которые имеют непосредственное отношение к эмиссионным характеристикам УНТ, уделено крайне мало внимания. Насколько нам известно, существует всего несколько статей, в которых определяются IP УНТ. В работе Буонокоре с сотр. определяются IP и сродства к электрону как для чистых ОУНТ с разными длинами, так и для массивов УНТ [9]. Бузату с сотр. определили IP для ОУНТ с диаметрами 0.6 и 1.2 нм [10]. Наконец, в работе Сеницына с сотр. были вычислены

IP для ряда нанотрубок разной длины и диаметров [11]. Однако, ни в одной из вышеназванных статей не было указания на то, какой тип IP, вертикальный или адиабатический, определяли авторы. Более того, в последней работе также не был указан метод квантовой химии, с помощью которого определялись свойства ОУНТ.

Широко известно, что существует два вида IP – вертикальный и адиабатический: разность энергий между минимумами потенциальных кривых исходной и ионизированной молекул дает адиабатический IP, тогда как разность энергий между минимумом потенциальной кривой исходной молекулы и ее катион-радикалом в такой же конфигурации представляет собой вертикальный IP.

Несомненно, для многих органических соединений вертикальный и адиабатический IP имеют достаточно близкие значения, но, например, для молекулы метана вертикальный IP больше адиабатического на 1.7 эВ, а для силана – на 1.2 эВ [12]. Следовательно, в работах, направленных на их изучение, необходимо определять независимо друг от друга оба вида IP.

В связи с вышесказанным, в данной работе в рамках теории функционала плотности (DFT) были определены адиабатические и вертикальные IP для ряда модельных ОУНТ типа armchair, обладающих разными длинами и диаметрами.

2. Материалы и методы

Структуры $C_{12n}H_{4n}$, $C_{16n}H_{4n}$, $C_{20n}H_{4n}$ были использованы в качестве моделей ОУНТ типа armchair, где $n = 5, 6, 7$. Концевые связи для всех моделей были насыщены водородом для того, чтобы избежать эффекта «оборванных» связей. На рис.1. в качестве примера приведена ОУНТ $C_{60}H_{20}$.

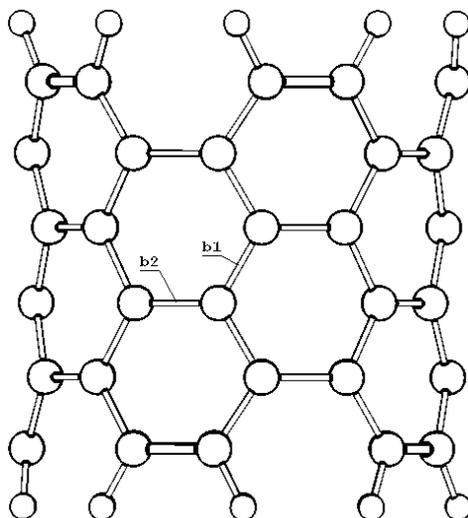


Рис. 1. Боковая поверхность ОУНТ $C_{60}H_{20}$ (изображение задней стенки опущено для ясности). Длины C–C связей, направленных вдоль оси и вдоль окружности ОУНТ, обозначены соответственно как b1 и b2. Большими кружками обозначены атомы углерода, малыми – атомы водорода

Для всех вычислений использовалась программа Orca 2.8 [13]. Расчёты проводились в рамках теории DFT, был использован функционал GGA BP86 [14,15]. В качестве базисного набора использовался набор SVP, эквивалентный широко применяемому набору 6-31G* [16]. Квантовохимические расчеты проводились неограниченным (unrestricted) методом из-за наличия неспаренных электронов в исследуемых системах.

Вычисление IP проводилось следующим образом:

$$IP = E(\text{ОУНТ}^+) - E(\text{ОУНТ}),$$

где $E(\text{ОУНТ})$ и $E(\text{ОУНТ}^+)$ — полные равновесные энергии ОУНТ и ее катион-радикала. В данной работе вертикальный IP определялся как разность энергий исходной ОУНТ в ее равновесном состоянии и ее катион-радикалом в точно такой же конфигурации. Для вычисления адиабатического IP, была определена $E(\text{ОУНТ}^+)$ с оптимизацией геометрии.

3. Результаты и обсуждения

В таблице 1 приведены рассчитанные величины адиабатических и вертикальных IP для исследуемых ОУНТ с разными длинами и диаметрами.

ТАБЛИЦА 1. Рассчитанные вертикальные и адиабатические потенциалы ионизации исследуемых в работе ОУНТ

Вертикальный IP, эВ			
n, n	$C_{12n}H_{4n}$	$C_{16n}H_{4n}$	$C_{20n}H_{4n}$
5, 5	5.549	5.596	5.567
6, 6	5.513	5.418	5.568
7, 7	5.469	5.286	5.550
Адиабатический IP, эВ			
n, n	$C_{12n}H_{4n}$	$C_{16n}H_{4n}$	$C_{20n}H_{4n}$
5, 5	5.490	5.569	5.530
6, 6	5.468	5.396	5.540
7, 7	5.433	5.267	5.528

Анализируя данные Таблицы 1 видно, что значения вертикальных IP превышают соответствующие значения адиабатических IP для всех исследуемых ОУНТ. Такое превышение можно отнести к различию взаимного расположения кривых потенциальной энергии исходной нанотрубки и ее катион-радикала, что говорит о заметных геометрических пере-строениях в процессе ионизации.

Наблюдается тенденция к уменьшению IP с увеличением диаметра ОУНТ, причем большая разность проявляется для коротких ОУНТ. Для самой длинной в исследуемом ряду ОУНТ наблюдается уже меньшая зависимость IP от диаметра: 0.017 эВ для вертикального IP и 0.002 эВ для адиабатического IP при увеличении n от 5 до 7. Можно предположить, что значения потенциалов ионизации для более коротких ОУНТ ($C_{12n}H_{4n}$, $C_{16n}H_{4n}$) подвержены влиянию «краевых эффектов», поэтому наблюдается сравнительно большие зависимость IP от диаметра. Следовательно, представляется целесообразным для теоретического изучения реальных ОУНТ использовать фрагмент не менее $C_{20n}H_{4n}$.

Также мы не можем говорить об устойчивой тенденции к уменьшению или повышению IP при увеличении длины исследуемых нанотрубок (при постоянном диаметре). Однозначно ответить на вопрос, является ли, например, значение вертикального IP, равное 5.596 эВ для ОУНТ $C_{16n}H_{4n}$ локальным или же глобальным максимумом в ряду нанотрубок с увеличивающимися длинами, по полученным данным нельзя.

Если сравнить разности вертикальных и адиабатических IP для каждой исследуемой структуры, то наибольшая величина наблюдается для $C_{60}H_{20}$, а наименьшая — для $C_{140}H_{28}$ и

$C_{112}H_{28}$. Равенство вертикального и адиабатического потенциалов свидетельствует о близкой форме кривых потенциальной энергии ОУНТ и ее катион-радикала, которые располагаются вертикально друг над другом, либо об очень пологом виде этих кривых в области минимума.

Для того, чтобы проанализировать изменение структуры нанотрубок при ионизации и ее влияние на исследуемые ИР в таблице 2 приводятся рассчитанные значения изменения длин и диаметров всех исследуемых в работе ОУНТ при ионизации.

ТАБЛИЦА 2. Изменение длин Δl и диаметров Δd исследуемых ОУНТ

n, n	$\Delta l, \Delta d, \text{Å}$ для $C_{12n}H_{4n}$	$\Delta l, \Delta d, \text{Å}$ для $C_{16n}H_{4n}$	$\Delta l, \Delta d, \text{Å}$ для $C_{20n}H_{4n}$
5,5	0.016, 0.009	0.016, 0.007	0.014, 0.007
6,6	0.014, 0.012	0.012, 0.011	0.013, 0.014
7,7	0.011, 0.013	0.011, 0.013	0.011, 0.016

Анализ табличных данных показывает, что абсолютная величина изменения длины всех исследуемых ОУНТ в процессе ионизации очень близка (0.011–0.016 Å), однако, учитывая увеличение длины в ряду исследуемых ОУНТ от 6.163 до 11.118 Å, становится понятно, что структурные перестроения ОУНТ $C_{12n}H_{4n}$, являются более сильными, чем у $C_{20n}H_{4n}$. Удаление одного электрона с молекулярной орбитали оказывает драматическое влияние на относительное изменение длины короткой ОУНТ, приводя к сильному изменению длин С-С связей, направленных вдоль ее оси (b1, рис. 1).

Диаметр всех структур также меняется в процессе ионизации, что говорит о том, что изменяются длины тех С-С связей, которые направлены вдоль окружности ОУНТ (b2, рис. 1). Однако, как для коротких, так и для длинных ОУНТ не обнаружено существенных отличий в изменении величин диаметров при ионизации.

В заключение, необходимо отметить, что для получения ясного понимания зависимости изменения ИР от длины и диаметра необходимо провести большее число квантово-химических расчетов данных структур. Более того, интересной представляется возможность создать двумерный массив нанотрубок с электронными свойствами, отличными от одиночных ОУНТ. Однако, требуемое на высокоуровневые расчеты таких систем машинное время пока делают эти задачи трудновыполнимыми.

Мы полагаем, что данная статья будет служить стимулом для будущих экспериментальных и теоретических работ по изучению влияния диаметра, хиральности, длины ОУНТ на их электронные свойства.

4. Заключение

В работе в рамках теории функционала плотности были определены вертикальные и адиабатические ИР для ОУНТ с разными длинами и диаметрами. Согласно расчетам, для всех исследуемых структур вертикальные ИР имеют большие значения, чем соответствующие им адиабатические ИР. Это свидетельствует о структурных перестроениях каркаса ОУНТ при ионизации.

Была выявлена заметная разница в относительном изменении коротких и длинных моделей ОУНТ при ионизации: для структур $C_{12n}H_{4n}$ наблюдаются большие изменения в геометрическом строении, чем для $C_{20n}H_{4n}$. Сделан вывод о целесообразности использования более длинных ОУНТ для моделирования свойств реальных нанотрубок.

Литература

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. — 1991. — V.354. — P. 56–58.
- [2] Wong E. W., Sheehan P. E. and Lieber C. M. Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes // *Science*. — 1997. — V.277. — P. 1971–1975.
- [3] O’Connell M. J. et. al. Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes // *Science*. — 2002. — V.297. — P. 593–596.
- [4] Петрушенко И.К., Иванов Н.А. Оптические свойства коротких углеродных нанотрубок с концевыми пиррольными заместителями. Квантовохимическое исследование // *Вестник Иркутского государственного технического университета*. — 2011. — Т.50, №3. — С. 110–116.
- [5] Guanguy C., Lee C. Electron emission from the side wall of an individual multiwall carbon nanotube // *Carbon*. — 2007. — V.45. — P. 281–284.
- [6] Heer W.A.D., Chatelain A., Ugarte D. A carbon nanotube field-emission electron source // *Science*. — 1995. — V.270. — P. 1179–1180.
- [7] Shiraishi M., Ata M. Work function of carbon nanotubes // *Carbon*. — 2007. — V.45. — P. 281–284.
- [8] Cheng Y., Zhou O. Electron field emission from carbon nanotubes // *C. R. Physique*. — 2003. — V.4. — P.1021–1033.
- [9] Buonocore F. et. al. Ab initio calculations of electron affinity and ionization potential of carbon nanotubes // *Nanotechnology*. — 2008. — V.19. — P. 025711.
- [10] Buzatu D.A. et. al. Electronic properties of single-wall carbon nanotubes and their dependence on synthetic methods // *IEEE transactions on industry applications*. — 2004. — V.40, №5. — P. 1215–1219.
- [11] Синицын Н.И. и др. Изучение влияния геометрических параметров на эмиссионные свойства углеродных нанотрубок с металлической проводимостью // *Нанотехника*. — 2007. — №9. — С. 3–6.
- [12] Бурштейн К.Я., Шорьгин П.П. Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. М.: Наука, 1989. — 104 с.
- [13] Neese F. ORCA - ab initio. Density Functional and Semiempirical Program Package (v. 2.8.0), Universitat Bonn. — 2009.
- [14] Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Phys. Rev. A*. — 1988. — V.38. — P. 3098–3100.
- [15] Perdew J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev. A*. — 1986. — V.33. — P. 8822–8824.
- [16] Schaefer A., Horn H., Ahlrichs R. J. Fully optimized contracted Gaussian-basis sets for atoms Li to Kr. // *Chem. Phys.* — 1992. — V.97. — P. 2571–2577.

ADIABATIC AND VERTICAL IONIZATION POTENTIALS OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES

I.K. Petrushenko, N.A. Ivanov

Vertical and adiabatic ionization potentials of a model of single-wall carbon nanotubes (SWNT) were calculated by the DFT method. The changes of ionization potentials of structures with various lengths and diameters were analyzed. Geometry changes of SWNTs with various lengths upon ionization were revealed.

Key words: SWNT, ionization potential, DFT, BP86.

I.K. Petrushenko – Irkutsk State Technical University, Physical and Technical Institute, Irkutsk, Russia, leading engineer, PhD in chemistry, igor.petrushenko@istu.edu

N.A. Ivanov – Irkutsk State Technical University, Physical and Technical Institute, Irkutsk, Director, PhD in physics, professor, ivnik@istu.edu

ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ НАНОКОМПОЗИТА $ZrO_2-Al_2O_3$

О. В. Альмяшева^{1,2}, А. Ю. Постнов¹, Н. В. Мальцева¹, Е. А. Власов¹

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
almjasheva@mail.ru

PACS 81.07.-b

Проведено систематическое исследование каталитических свойств наноконпозиционного материала на основе системы $ZrO_2-Al_2O_3$ в широком диапазоне температур и в условиях термоциклирования. Показано, что данный катализатор соответствует лучшим промышленным Pt/Pd катализаторам окисления водорода, а по ряду показателей превосходит их.

Ключевые слова: наночастицы, наноконпозиты, катализ, каталитическая активность, ZrO_2 , Al_2O_3 .

1. Введение

В работах [1-5] был обнаружен эффект стабилизации аморфного состояния матрицы в наноконпозитах $ZrO_2-Al_2O_3$ и ZrO_2-SiO_2 . В дальнейшем, обнаруженное явление термически устойчивого аморфного состояния вещества в наноконпозитах получило теоретическое объяснение, как одна из особенностей поведения вещества в неавтономном состоянии [6-9].

Обнаруженные повышенные каталитические характеристики наноконпозита «наночастицы ZrO_2 -аморфный Al_2O_3 » [10, 11], наряду с его термостабильностью [5, 10], делают актуальным проведение систематического исследования каталитических свойств данного материала в широком диапазоне температур и в условиях термоциклирования, чему и посвящена данная работа.

2. Экспериментальная часть

Наноконпозит в системе $ZrO_2-Al_2O_3-H_2O$ получали в соответствии с методикой, описанной в [5], путем осаждения гидроксида алюминия из 1.5 М раствора хлорида алюминия в суспензии предварительно полученных наночастиц диоксида циркония [12]. Осаждение проводили 25% раствором гидроксида аммония (NH_4OH) при постоянном перемешивании и $pH=9$. Полученный осадок промывали дистиллированной водой до нейтрального pH_{25} и отрицательной реакции на ионы хлора, а затем высушивали при температуре 110°C. Для формирования наноконпозита на основе системы $ZrO_2-Al_2O_3$ дегидратацию $Al(OH)_3$ проводили двумя способами: 1) термообработкой на воздухе и 2) гидротермальной обработкой. Термообработка проводилась на воздухе при температуре 600°C и продолжительности изотермической выдержки 3 ч. Гидротермальная обработка указанных композиций проводилась при температуре 475°C, продолжительность изотермической выдержки — 5 ч и давлении — 2 МПа. Методами рентгеновской дифракции (дифрактометр Shimadzu XRD-700)

показано, что как в случае термообработки на воздухе, так и при гидротермальной обработке образующийся при дегидратации оксид алюминия находится в рентгеноаморфном состоянии.

Плотность образцов определяли методом пикнометрии по воде (ГОСТ 2211-65). Удельную площадь поверхности — по тепловой десорбции азота на установке «Сорбтометр». Зависимость степени окисления водорода с исходной концентрацией 0.98 об.% от температуры определяли на проточной установке в адиабатическом реакторе при объемной скорости подачи сухой (относительная влажность не более 3%) газовой смеси 0.76–3.61 с⁻¹ с хроматографическим анализом продуктов на приборе Цвет-500. Объем катализатора составлял 2.3 см³.

Для синтезированных образцов №1 и №2 определялись следующие параметры: размер кристаллитов ($D_{кр}$), удельная площадь поверхности ($S_{уд}$), пикнометрическая плотность (d), объем пор ($V_{пор}$) (см. табл. 1)

ТАБЛИЦА 1. Результаты определения размера кристаллитов и параметров пористой структуры исходных порошкообразных композитов

№ обр.	Состав образцов, мол. %	$D_{кр}$, нм	$S_{уд}$, м ² /г	d , г/см ³	$V_{пор}$, см ³ /г
1	ZrO ₂ :Al ₂ O ₃ =50:50	15	108	3.55	0.25
2	ZrO ₂ :Al ₂ O ₃ =30:70	17	110	3.40	0.23

Для определения каталитических свойств материалов были приготовлены образцы катализаторов различного вида.

Сферические гранулы, образцы №1-Сф и №2-Сф — получены окаткой на планетарном грануляторе формовочных масс из порошков наноструктурированного алюмоциркониевого композита заданного состава (№1 и №2, соответственно) с введением связующего и затворяющей жидкости; содержание дисперсной фазы составляло 60-65 масс %.

Пластины с оксидным покрытием, образцы №1-П и №2-П — получены нанесением на оксидированные металлические пластины (нарезка гладкой и гофрированной холоднокатаной ленты из сплава Х15Ю5, ГОСТ 10994-75 с толщиной 0.05 мм) покрывной суспензии из порошков наноструктурированного алюмоциркониевого композита заданного состава (№1 и №2, соответственно) с введением связующего и затворяющей жидкости; содержание дисперсной фазы в покрывной суспензии составляло 15-25 масс %.

Блоки сотовой структуры с оксидным покрытием, образцы №1-Б и №2-Б — получены нанесением на оксидированные металлические первичные носители (блоки сотовой структуры, полученные скруткой гладкой и гофрированной холоднокатаной ленты из сплава Х15Ю5, ГОСТ 10994-75 с толщиной 0.05 мм) покрывной суспензии, аналогичной использованной для изготовления образцов №1-П и №2-П.

На рис. 1 представлен внешний вид приготовленных для испытаний гранулированного (№1-Сф), пластинчатых (№1-П, гладких и гофрированных) и блочного (№1-Б) образцов. При изготовлении блочных образцов на первичном носителе за три операции «пропитка-центрифугирование-дегидратация» сформировано покрытие толщиной около 20 мкм, что соответствует нанесению 18-20 масс.% алюмооксидной композиции по отношению к массе первичного носителя.

Полученные образцы испытывались на устойчивость к термоциклированию. Процесс термоциклирования проводился следующим образом: - прокаливание в муфеле, разогретом до 1000 °С, в течение 20 мин.; - охлаждение образцов на воздухе при комнатной температуре в течение 20 мин.



Рис. 1. Внешний вид образцов катализатора в виде сферических гранул, гладкой и гофрированной пластин

Количество циклов — 8 для каждого образца и до 16 — выборочно. Контроль устойчивости при термоциклировании осуществлялся путем: - взвешивания образцов после последнего цикла и определение потери массы, а также визуального контроля состояния гранул и покрытия пластин — наличие сколов, трещин — с помощью микроскопа; - определения механической прочности на раздавливание гранул исходных сферических образцов и после их термоциклирования; -определения кинетических кривых влагопоглощения при заданной влажности для исходных сферических образцов и после их термоциклирования; -определения величины удельной поверхности (по низкотемпературной десорбции аргона) для образцов до и после термоциклирования; -определения степени рекомбинации водорода (при $C_{H_2}=3$ % об. в сухой газо-воздушной смеси и соответствующем расходе) для образцов сферических гранул после термоциклирования и сопоставление с результатами испытаний исходных образцов.

В табл. 2 приведены результаты исследования пористой структуры, сорбционных свойств по отношению к парам воды и прочности синтезированных образцов катализаторов - после изготовления и после их термоциклирования.

Формованные образцы — как в виде гранул, полученных окаткой на планетарном грануляторе, так и в виде тонкослойных покрытий — характеризуются по сравнению с образцом, полученным сухим прессованием исходного кристаллического порошка, большими значениями объема пор, как суммарного, так и порометрического и пор менее 3.1 нм. Причиной, вероятно, является вклад вторичных пор, формирующихся при упаковке частиц со связующим, которое, после дегидратации, также образует пористый алюмоциркониевый композит. В свою очередь, значительные уплотняющие усилия при формовании окаткой в большей степени уплотняют частицы в гранулах, чем стягивающие усилия при отверждении суспензий на оксидированной поверхности металлического носителя. Сопоставление значений удельной поверхности образцов и величин их равновесной сорбционной емкости по парам воды a_{H_2O} при $P/P_s = 0.55$ в статических условиях не противоречит этому. Определение механической прочности сферических гранул на раздавливание P_p показало достаточно высокие ее значения — (11–13) МПа. Этот факт подтверждает возможность формирования высококачественного тонкослойного покрытия из предварительно диспергированного исходного нанокompозита.

ТАБЛИЦА 2. Характеристики структурно-прочностных и сорбционных свойств оксидных композиций синтезированных в виде гранул и тонкослойных покрытий

Состав оксидной композиции $ZrO_2:Al_2O_3$	Вид образца и его №	S , m^2/g	Плотность g/cm^3		Объем пор, cm^3/g			a_{H_2O} , % масс. при P/P_s =0.55	P_p , МПа
			δ	d	V_Σ	$V_{пор}$	$V_{<3.1}$		
50:50	Дробленый №1								
	исходный (прессов.)	108	1.5	3.55	0.28	0.25	0.03	4.2	-
	после т/ц (8 циклов)	63		3.58				2.5	-
	после т/ц (16 циклов)	-		-				1.8	-
	Гранулы №1-Сф								
	исходный	128	1.46	3.41	0.39	0.32	0.07	4.8	13
	после т/ц (8 циклов)	67		3.44				2.8	15
	Отвержденная суспензия №1-П,-Б								
	исходный	114	1.39	3.43	0.43	0.29	0.04	4.8	-
после т/ц (8 циклов)	61	3.45		2.8				-	
30:70	Гранулы №2-Сф								
	исходный	138	1.38	3.34	0.40	0.33	0.07	6.8	11
	после т/ц (8 циклов)	84		3.37				3.7	12
	Отвержденная суспензия №2-П,-Б								
	исходный	129	1.32	3.35	0.46	0.41	0.05	6.9	-
после т/ц (8 циклов)	77	3.36		3.8				-	

Сопоставление данных по влагопоглощению (табл. 2) показывает близость для исходных прессованных порошков и образцов гранул и отвержденных покрывных суспензий.

В табл. 2 приведены результаты оценки свойств синтезированных образцов после их термоциклирования (8 и 16 циклов, $1000^\circ C$). Установлено закономерное снижение величин удельной поверхности как для прессованных порошков, так и для гранулированного образца. Наблюдаемое снижение адсорбции паров воды у термоциклированных образцов согласуется с изменением величины поверхности.

При этом в результате термоциклирования не установлено ухудшения прочностных свойств гранул и покрытий. Визуальное наблюдение (микроскопия) не выявило появления трещин или сколов, а фиксирование массы пластин до и после термоциклирования подтвердило это.

На рис. 2 представлены зависимости удельной производительности (G) от температуры для гранулированных катализаторов состава $ZrO_2-Al_2O_3=50:50$ мол.%. На основании анализа представленных зависимостей можно сказать, что наибольшая производительность достигается при максимальном расходе газо-воздушной смеси с содержанием водорода 3 %, причем в случае использования влажной газо-воздушной смеси (относительная влажность 40 %) выход на максимальную удельную производительность (кривая 3) происходит с большей скоростью, чем при использовании сухой газо-воздушной смеси (кривая 1). Изменение расхода газо-воздушной смеси практически не сказывается на зависимости удельной производительности гранулированного катализатора от температуры и скорости выхода на максимальное значение (кривая 2).

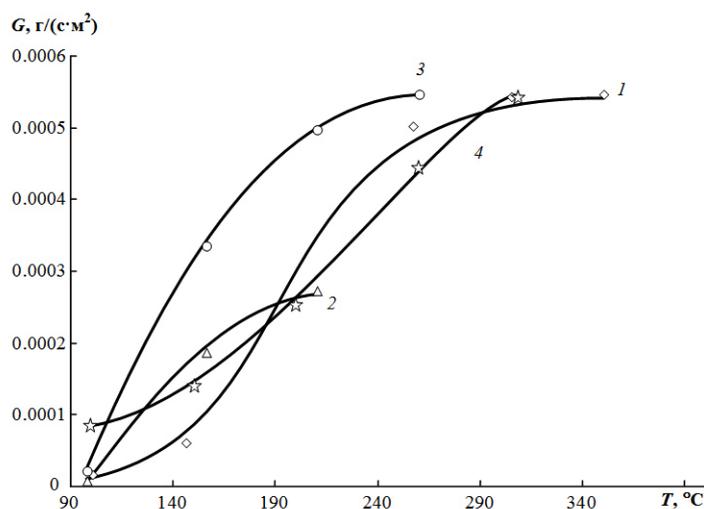


Рис. 2. Зависимость удельной производительности от температуры для гранулированного алюмоциркониевого катализатора (соотношение $ZrO_2:Al_2O_3=50/50$ мол.%). **1** — Расход водородовоздушной смеси 0.0033 dm^3/c . Концентрация водорода 3% (об). Газ осушенный. **2** — Расход водородовоздушной смеси 0.00165 dm^3/c . Концентрация водорода 3% (об). Газ осушенный. **3** — Расход водородовоздушной смеси $0,0033$ dm^3/c . Концентрация водорода 3% (об). Относительная влажность газа 40%. **4** — Расход водородовоздушной смеси 0.0033 dm^3/c . Концентрация водорода 3% (об). Газ осушенный. Катализатор термоциклирован

Необходимо отметить, что термоциклирование образца (8 циклов нагрева до $1000^\circ C$ и охлаждения до комнатной температуры) приводит к тому, что на начальном этапе при низких температурах удельная производительность катализатора несколько выше (кривая 4), чем у исходного образца (кривая 1), однако достигаемая в итоге удельная производительность не превышает показателей других образцов (кривые 1, 2, 3).

Сравнение значений удельной производительности гранулированного и блочного катализаторов показывает, что производительность последнего значительно выше.

Изменение химического состава гранулированного катализатора в сторону уменьшения содержания ZrO_2 ($Al_2O_3-ZrO_2=70:30$ мол.%) не приводит к значительному изменению значений удельной производительности (рис. 3).

Проведенные исследования показали, что температура зажигания и блочного и гранулированного катализатора, полученного с использованием одностадийной гидротермальной обработки составляет около $100^\circ C$. В то время как температура зажигания катализаторов, полученных с использованием двухстадийной гидротермальной обработки составляет приблизительно $60^\circ C$ (рис. 4).

На основании полученных экспериментальных данных был проведен расчет степени превращения водорода, обеспечивающей производительность катализатора сопоставимую с производительностью известных промышленных аналогов.

Следовательно, при расходах от 50 до 70 cm^3/c (рис. 5) обеспечивается и требуемая линейная скорость, и производительность (степень превращения 40% при 70 cm^3/c и 55% при 50 cm^3/c).

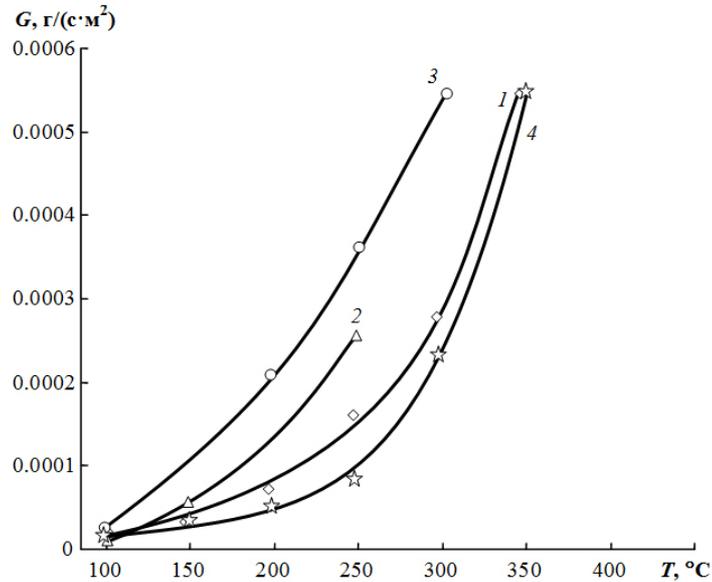


Рис. 3. Зависимость удельной производительности от температуры для гранулированного алюмоциркониевого катализатора (соотношение $ZrO_2:Al_2O_3=70/30$). **1** — Расход водородовоздушной смеси $0.0033 \text{ дм}^3/\text{с}$. Концентрация водорода 3% (об). Газ осушенный. **2** — Расход водородовоздушной смеси $0.00165 \text{ дм}^3/\text{с}$. Концентрация водорода 3% (об). Газ осушенный. **3** — Расход водородовоздушной смеси $0.0033 \text{ дм}^3/\text{с}$. Концентрация водорода 3% (об). Относительная влажность газа 40%. **4** — Расход водородовоздушной смеси $0.0033 \text{ дм}^3/\text{с}$. Концентрация водорода 3% (об). Газ осушенный. Катализатор термоциклирован

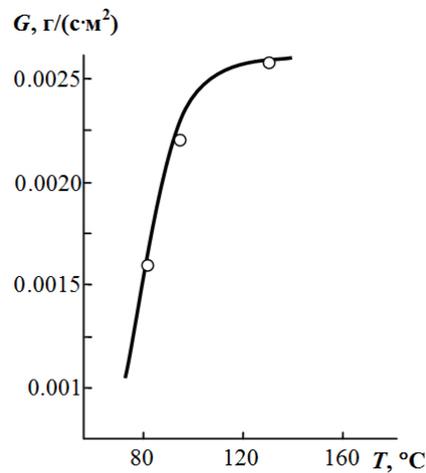


Рис. 4. Зависимость удельной производительности (масса переработанного водорода в единицу времени на единицу площади поверхности катализатора) катализаторов от температуры (гранулированный катализатор с соотношением $ZrO_2:Al_2O_3=30:70$, полученный с применением двустадийной гидротермальной обработки (расход газа 0.083 л/с)

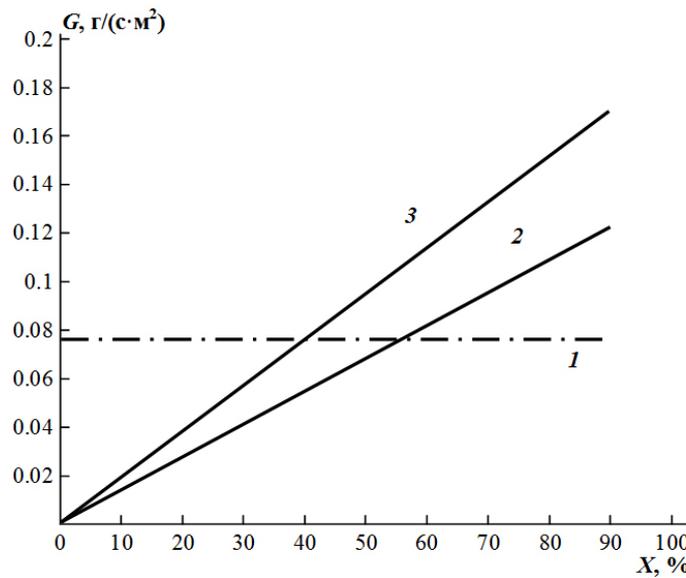


Рис. 5. Зависимость степени превращения при различных расходах смеси необходимой для достижения требуемой удельной производительности. **1** — Уровень производительности обеспечиваемый известными Pt/Pd катализаторами. **2** — Расход смеси $50 \text{ см}^3/\text{с}$. **3** — Расход смеси $70 \text{ см}^3/\text{с}$

Результаты исследования каталитической активности алюмоциркониевых катализаторов при значениях расхода газо-воздушных смесей сопоставимых со значениями расхода газового потока при испытании известного промышленного Pt/Pd катализатора, свидетельствуют о том, что использование разрабатываемого катализатора более перспективно (рис.6).

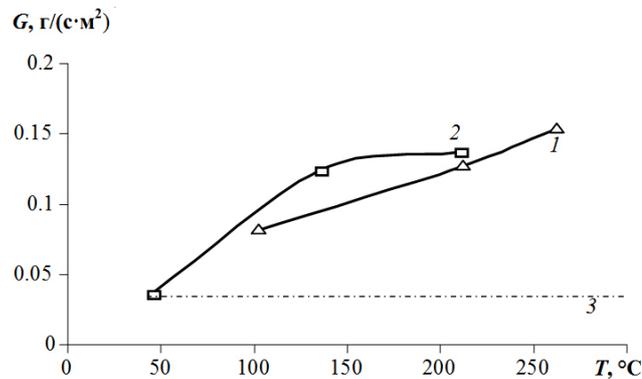


Рис. 6. Экспериментальная зависимость удельной производительности каталитического блока от температуры. **1** — Каталитический блок: площадь — 0.001 м^2 ; расход смеси — 0.1 л/с . **2** — Каталитический блок: площадь — 0.001 м^2 ; расход смеси — 0.07 л/с . **3** — Уровень производительности обеспечиваемый известными Pt/Pd катализаторами: площадь — 0.1568 м^2 ; расход смеси — 6.6 л/с

3. Заключение

Показано, что производительность исследуемого катализатора при скорости газового потока 89 см/с и концентрации водорода 3 об. \% составляет $0.123 \text{ г H}_2/(\text{с}\cdot\text{см}^2)$, тогда как

производительность промышленного Pt/Pd-катализатора составляет 0.076 г H₂/(с·см²), т.е. почти в 2 раза меньше, чем катализаторы на основе нанокompозита ZrO₂-Al₂O₃.

Общий ресурс работы катализатора в ходе проведения испытаний (в том числе и в среде насыщенного водяного пара) составил приблизительно 100 час.

Анализ полученных данных о катализаторе на основе нанокompозита ZrO₂-Al₂O₃ позволяет заключить, что данный катализатор соответствует лучшим промышленным катализаторам окисления водорода, а по ряду показателей превосходит их.

Проведенные исследования свидетельствуют о потенциальной возможности значительного улучшения параметров катализатора путем оптимизации технологии и незначительного варьирования его состава и структуры.

Авторы выражают глубокую благодарность В.В.Гусарову за постановку задачи и внимание к работе.

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 № 10-08-00267)

Литература

- [1] 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.
- [2] Альмяшева О.А., Гусаров В.В. Гидротермальный синтез наночастиц и нанокompозитов в системе ZrO₂-Al₂O₃-H₂O. // Альтернативная энергетика и экология. — 2007. — Т.1. — С. 113–115.
- [3] Пожидаева О.В., Ишутина Ж.Н., Гусаров В.В. Особенности твердофазных химических реакций в системе наноразмерных оксидов ZrO₂ - SiO₂ - Al₂O₃ // Тез. докл. Всерос. семинара «Наночастицы и нанохимия». 2-5 октября 2000 г. Черноголовка, 2000, 77.
- [4] Михайлик М.В., Альмяшева О.В. Гидротермальный синтез нанокристаллов в системе ZrO₂(Eu₂O₃)-Al₂O₃ Сб. трудов «Проблемы создания и эксплуатации новых типов электроэнергетического оборудования». Вып. 7 под ред. Г.В. Рубисова. ОЭЭП РАН-ИХС РАН. СПб. — 2006. — С. 192–200.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Gusarov V.V. Popov I. Yu. Flows in two-dimensional nonautonomous phases in polycrystalline system. // Nuovo Cim. D. — 1996. — Т. 18D, № 7. — С. 1834–1840.
- [8] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Зародышеобразование в средах с распределенными в них наночастицами другой фазы ДАН, 2009. — 424(5). — С. 641–643.
- [9] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Особенности процесса фазообразования в нанокompозитах // Журн. общей химии. — 2010. — Т.80, № 3. — С. 359–364
- [10] Альмяшева О.В., Власов Е.А., Хабенский В.Б., Гусаров В.В. Термическая устойчивость и каталитическая активность композита аморфный Al₂O₃-нанокристаллы ZrO₂. // Журнал прикл. химии. — 2009. — Т.82, № 2. — С. 224–229.
- [11] Гусаров В.В., Альмяшева О.В., Власов Е.А., Онуфриенко С.В., Безлепкин В.В., Семашко С.Е., Ивков И.М., Хабенский В.Б., Грановский В.С., Бешта С.В. Пассивный каталитический рекомбинатор водорода // Патент на изобретение 2360734. Дата приоритета 23.06.2008. Дата регистрации 10.07.2009.
- [12] 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.

THERMOSTABLE CATALYSTS FOR OXIDATION OF HYDROGEN BASED ON ZrO₂-Al₂O₃ NANOCOMPOSITE

O.V. Almjashaeva, A.Yu. Postnov, N.V. Maltseva, E.A. Vlasov

The catalytic properties of nanocomposite materials based on ZrO₂-Al₂O₃ system in a wide range of temperatures and thermal cycling conditions were investigated. It is shown that the catalyst is comparable with the best industrial Pt / Pd catalyst for the oxidation of hydrogen, and is better in some aspects.

Key words: Nanoparticles, nanocomposites, catalysis, catalytic activity, ZrO₂, Al₂O₃.

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

A.Yu. Postnov – Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia, Associate professor, Ph.D. in Technics, ap1804@yandex.ru

N.V. Maltseva – Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia, Associate professor, Ph.D. in Chemistry.

E.A. Vlasov – Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia, Professor, Ph.D. in Chemistry.

УДК 06.54.31

ФУЛЛЕРЕНОВАЯ САЖА ЭЛЕКТРОДУГОВОГО СИНТЕЗА

Е. А. Грузинская^{1,2}, В. А. Кескинов^{1,3}, М. В. Кескинова¹, К. Н. Семенов^{1,2}, Н. А. Чарыков^{1,3}

¹ЗАО «Инновации Ленинградских институтов и предприятий», Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет), Санкт-Петербург, Россия

keskinov@mail.ru

В кратком тематическом обзоре представлены характеристики фуллереновой сажи электродугового синтеза — содержание фуллеренов в саже и фракционный состав фуллеренов в саже. Показано, что указанные характеристики фуллереновой сажи напрямую зависят от того, какие растворители фуллеренов используются при проведении анализа фуллереносодержащих проб.

Ключевые слова: наночастицы, фуллерены, фуллереновая (фуллереносодержащая) сажа, электродуговой синтез.

1. Введение

Открытие фуллеренов в 1985 году вызвало огромный интерес в научном сообществе, и с этого момента эти углеродные наночастицы привлекают к себе все большее и большее внимание. Основой для получения фуллеренов являются высокотемпературные пары углерода. В 1990 году В. Кретчмер и Д. Хаффман с соавторами разработали метод получения граммовых количеств фуллеренов путём сжигания графитовых электродов при электрическом нагреве в атмосфере гелия при низком давлении [1]. Следующим шагом стало использование электрической дуги [2].

До настоящего времени электродуговой метод остается самым востребованным, т.к. остается единственным методом получения фуллеренов в количествах, достаточных для практических нужд и, кроме того, позволяет получать фуллерены, не содержащие кислород, в отличие, например, от метода сжигания углеводородов. В процессе эрозии графитового анода под воздействием высокой температуры чистый углерод испаряется в атмосфере инертного газа с образованием сажи и фуллеренов, которые вместе конденсируются на охлаждаемых стенках камеры. Попадание в зону синтеза химически активных газов (кислород, азот, водород), а также недостаточное охлаждение, тормозят процесс образования фуллеренов. В работе [3] был выявлен факт постоянства относительного содержания фуллеренов C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{84} в продуктах при широком диапазоне изменений условий электродугового синтеза, когда суммарный выход фуллеренов меняется более чем в 10 раз. Еще в 1993 году в статье [4] было отмечено, что содержание кластеров углерода в саже, полученной сжиганием графитовых электродов в электрической дуге в атмосфере гелия, может колебаться в диапазоне от 3 до 44%.

Задачей большого количества исследований являлось определение оптимальных параметров электродугового метода для получения максимального выхода фуллеренов. В этом обзоре мы упомянем лишь некоторые российские разработки.

С точки зрения авторов [5], совершенствование дугового метода, не изменяя его принципиального содержания, заключается в оптимизации межэлектродного расстояния,

давления и рода буферного газа, диаметра охлаждаемого сборника сажи, силы разрядного тока, некоторого изменения диаметра электродов, конструкции их подачи и охлаждения, придания им вращения и т.д.

В работе [6] было изучено влияние параметров процесса электродугового испарения графита (давление гелия, плотность тока, скорость испарения графита) на выход фуллеренов C_{60} и C_{70} . Установлены параметры процесса (230 А/см², 75 тор, 340 мг/мин), при которых достигается максимальный выход фуллеренов C_{60} и C_{70} 24 масс %.

В работе [7] описана схема улучшенной установки с использованием электрической дуги в атмосфере гелия для получения фуллеренсодержащей сажи с повышенным содержанием фуллеренов. Установлено, что температура охлаждающей поверхности оказывает большое влияние на выход фуллеренов из сажи. Вместо воды камера охлаждалась жидким азотом, что позволило увеличить выход фуллеренов в 1,4 раза. Выявлено, что выход фуллеренов можно значительно увеличить, если понизить температуру верхних слоев сажи, которые в наибольшей степени подвергаются нагреву за счет излучения дуги. Например, роль теневого экрана может выполнять медная водоохлаждаемая спираль, которая охватывает дугу со всех сторон, захватывая анод и катод. Общий выход фуллеренов C_{60} и C_{70} в установке с охлаждаемой медной спиралью достигает 25%. По мнению автора, представленные технологические данные, не проясняя механизма формирования фуллеренов, являются очень ценными с точки зрения повышения содержания фуллеренов в саже.

Авторы статьи [8], усовершенствовав геометрию электродов и изменив поток газа и электрическую схему питания дугового разряда, создали установку со 100% выходом фуллеренов. Снятая со стен камеры фуллереновая сажа быстро и полностью растворялась в бензоле. С точки зрения авторов такой эффект получен в результате совмещения в разрядном устройстве турбулентного потока газа с полым электродом. После предварительной откачки в камеру (70×150 мм) подавали рабочий газ (He, Ar) под давлением 1,2 атм. Дуговой разряд включали на 5 и 7 минут при величине тока дуги 70 А с расходом газа 0,31 л/мин, напряжение на разряде поддерживали на уровне 19–22 В. Величина депозита уменьшилась в 5–6 раз. Масс-спектры продуктов синтеза содержали линии фуллеренов C_{60} , C_{70} и серии C_{74+2n} , где $n = 0–40$.

С точки зрения авторов [9], электрическая дуга, горящая между графитовыми электродами в атмосфере гелия при давлении 200 тор — это наиболее эффективный способ получения граммовых количеств фуллеренов в лабораторных условиях.

Содержание фуллеренов в фуллереновой саже, производимой на действующих в настоящее время установках электродугового синтеза, согласно литературным данным, приведенным ниже, составляет или 10% или более 7%. В частности, в соответствии с комплексной технологией получения фуллеренов, конечными продуктами которой являются фуллерен C_{60} с чистотой 99,5%, фуллерен C_{70} с чистотой 98% и концентрат высших фуллеренов [10], в результате электродугового испарения графита (плотность тока — 300 А/см², оптимальная скорость испарения графита ~ 75 г/час, расчетное количество электродов ~ 58 кг, суммарное время испарения электродов — более 770 рабочих часов, выход фуллеренсодержащей сажи ~ 40% от веса испаренного графита) получают фуллеренсодержащую сажу с содержанием в ней фуллеренов ~ 10%.

В таблице 1 представлены взятые из различных литературных источников характеристики фуллереновой сажи, получаемой по методу электродугового синтеза: содержание фуллеренов в саже и фракционный состав фуллеренов. В цитируемых источниках присутствует информация и о составе фуллеренов в фуллереновой саже, и о составе экстракта из фуллереновой сажи. Источники, в которых говорится именно о составе экстракта из фуллереновой сажи, отмечены звездочкой.

ТАБЛИЦА 1. Характеристики фуллереновой сажи, получаемой по методу электродугового синтеза

№ п/п	Заявитель, страна	Содержание фуллеренов в саже, %	Фракционный состав фуллеренов, отн. масс. %	Источник
1	МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия	10	нет данных	[9]
2	Петербургский институт ядерной физики РАН, Россия	10	нет данных	[10]
3	Sigma-Aldrich, США	более 7	76 C ₆₀ , 22 C ₇₀ , остаток — высшие фуллерены	[11]
4	MER Corporation, США	более 7	75 C ₆₀ , 22 C ₇₀ , 3 — высшие фуллерены	[12]*
5	The Hong Kong University of Science and Technology, Китай	нет данных	65–85 C ₆₀ , 10–30 C ₇₀ , остаток — высшие фуллерены	[13]
6	Rosseter Holdings Limited, Кипр	нет данных	80–90 C ₆₀ , 10–15 C ₇₀ и не более 3–4 высших фуллеренов	[14]
7	Institut de Physique et Chimie des Materiaux de Strasbourg, Франция	нет данных	73 C ₆₀ , 23 C ₇₀ , 3–4 — высшие фуллерены	[15]
8	НеоТекПродакт, Россия	более 7	75±5 C ₆₀ , 25±5 C ₇₀ , 1–3 — высшие фуллерены	[16]*
9	Университет водных коммуникаций, НПО «ВМППАВТО», Россия	10	65 C ₆₀ , 32–33 C ₇₀ и 2–3 — высшие фуллерены	[17]
10	ЗАО «Углеродные технологии и материалы» и другие, Россия	10	14,69 C ₅₀ –C ₅₈ , 63,12 C ₆₀ , 5,88 C ₆₂ –C ₆₈ , 13,2 C ₇₀ , 3,06 C ₇₂ –C ₉₂	[18]
11	Петербургский институт ядерной физики РАН и другие, Россия	нет данных	75–85 C ₆₀ , 15–27 C ₇₀ и 2–4 — высшие фуллерены	[19]
12	Петербургский институт ядерной физики РАН и другие, Россия	нет данных	62–88 C ₆₀ , 10–35 C ₇₀ , включая их оксидные формы, более 1,5 — высшие	[20]*

Содержание высших фуллеренов, согласно данным таблицы, составляют не более 4% от суммарного веса всех фуллеренов. Исключением являются данные [13]: в примере патента указан следующий фракционный состав: 60% C_{60} , 25% C_{70} и 15% — высшие фуллерены, при этом в описании патента фракционный состав обозначен следующим образом: 65–85 C_{60} , 10–30 C_{70} , остаток — высшие фуллерены. Среднее значение соотношения C_{60}/C_{70} в смесях фуллеренов (таблица 1), находится на уровне 3,0–3,8 за исключением смеси, обогащенной по фуллерену C_{60} , для которой $C_{60}/C_{70} = 6,8$ [14] и смеси, обогащенной по фуллерену C_{70} — $C_{60}/C_{70} = 2,0$ [17]. Следует отметить также, что в работе [18] нестандартно указан фракционный состав фуллеренов: 14,69% C_{50} – C_{58} , 63,12% C_{60} , 5,88% C_{62} – C_{68} , 13,2% C_{70} , 3,06% C_{72} – C_{92} . Отличается от всех приведенных в таблице данных также и информация о фракционном составе фуллеренов, изложенная в работе [20]: в патенте имеются сведения о содержании оксидных форм фуллеренов, которые, по мнению авторов неизбежно присутствуют в исходных экстрактах фуллеренов. В примере патента представлен следующий состав экстракта смеси фуллеренов по данным HPLC-анализа: 72,7 C_{60} , 0,5 $C_{60}O$, 24,4 C_{70} , 1,6 $C_{76/78}$, 0,8 C_{84} , $C_{70}O$ — нет, C_{96} — нет.

В приведенных в таблице публикациях в основном отсутствуют сведения о способах определения как содержания фуллеренов в саже, так и фракционного состава фуллеренов в саже. Далее будет показано, что указанные характеристики фуллереновой сажи напрямую зависят от того, какие растворители фуллеренов используются при проведении анализа фуллереносодержащих проб.

Известно, что фракционный состав экстракта из фуллереновой сажи может варьироваться в некоторых пределах в зависимости от условий электродугового синтеза фуллереновой сажи и способа экстракции фуллереновой смеси из последней [21]. В этой работе представлены результаты исследования процесса экстракции фуллереновой смеси из фуллереновой сажи, полученной методом плазменной эрозии графитовых стержней в атмосфере гелия. Отмечено, что процесс экстракции фуллереновой смеси из фуллереновой сажи зависит от целого ряда внешних факторов: например, от соотношения количеств твердой фазы и растворителя, от температуры и способа перемешивания гетерогенных смесей, от типа растворителя. Были изучены процессы экстракции фуллереновой смеси из фуллереновой сажи различными растворителями. Была определена полнота и эффективность экстракции, а также фракционный состав экстрагированных фуллереновых смесей — т.е. относительное содержание легких (C_{60} , C_{70}) и высших (C_{76} , C_{78} , C_{84} и т.д.) фуллеренов в смеси. Экстракцию вели из 300 мг сажи 30 мл растворителя при 25 °С. Экстракция при таком соотношении фаз естественно не гарантирует полного извлечения фуллеренов из сажи. Тем не менее, было показано, что полнота экстрагирования и фракционный состав фуллереновой смеси зависит от типа растворителя. Фуллереносодержащие пробы анализировались методами электронной спектrophотометрии, высокоэффективной жидкостной хроматографии высокого разрешения (ВЭЖХ или HPLC — High Performance Liquid Chromatography), а также гравиметрическим методом.

В таблице 2 приведены данные по содержанию фуллеренов в саже по результатам спектrophотометрического, гравиметрического и ВЭЖХ-анализа.

Данные по содержанию фуллеренов в саже, полученные спектrophотометрическим, гравиметрическим и методом ВЭЖХ в целом убедительно согласуются друг с другом, несмотря на то, что первый из них не учитывает содержание высших фуллеренов (C_{76} , C_{78} , C_{84}) в пробе и также, несмотря на то, что спектrophотометрическое определение проводится на длинах волн 335,7 нм и 472,0 нм, а спектrophотометрическое детектирование при ВЭЖХ-хроматографии — на длине волны 254,0 нм, при этом гравиметрическое определение — единственное прямое и, поэтому, вероятно, наиболее точное.

ТАБЛИЦА 2. Содержание фуллеренов в саже по результатам спектрофотометрического, гравиметрического и ВЭЖХ-анализа

№ п/п	Растворитель	Содержание фуллеренов C ₆₀ +C ₇₀ в саже по данным спектрофотометрического анализа, масс.%	Суммарное содержание фуллеренов в саже по данным ВЭЖХ-анализа, масс.%	Суммарное содержание фуллеренов в саже по данным гравиметрического анализа, масс.%
1	α -хлорнафталин	14,0	14,7	14,6
2	о-дихлорбензол	8,5	9,0	9,3
3	о-ксилол	7,8	8,0	8,3
4	толуол	5,0	6,0	6,0
5	бензол	5,3	5,3	5,3
6	четырёххлористый углерод	4,6	2,3	4,3
7	н-гексан	0,53	0,47	0,67

В таблице 3 представлены характеристики фуллереновой сажи: суммарное содержание фуллеренов в саже и их фракционный состав, полученные с использованием ВЭЖХ-анализа.

Следует отметить также, что по данным спектрофотометрического анализа содержание легкого фуллерена — C₆₀ в смеси C₆₀+C₇₀, (отн. масс.%) существенно зависит от применяемого растворителя: α -хлорнафталин — 64; о-дихлорбензол — 75; о-ксилол — 75; толуол — 75; бензол — 71; четырёххлористый углерод — 76; н-гексан — 91.

Таким образом, меняя растворитель, можно получать экстракты фуллеренов, обогащенные теми или иными фуллеренами. Следует отметить также, что сравнение различных

ТАБЛИЦА 3. Суммарное содержание фуллеренов в саже и их фракционный состав по результатам ВЭЖХ-анализа

№ п/п	Растворитель	Суммарное содержание фуллеренов в саже, масс. %	Фракционный состав фуллеренов, отн. масс. %					
			C ₆₀	C ₇₀	C ₇₆	C ₇₈	C ₈₄	Высшие фуллерены
1	о-дихлорбензол	9,0	74	24	0,83	0,28	0,59	1,9
2	о-ксилол	8,0	76	22	0,65	0,20	0,52	1,5
3	толуол	6,0	75	24	0,38	0,14	0,39	1,0
4	бензол	5,3	78	21	0,34	0,11	0,37	0,9
5	четырёххлористый углерод	2,3	73	25	1,1	0,44	1,1	2,6
6	н-гексан	0,47	90	10	0,00	0,00	0,00	0,0

методов получения фуллереновой сажи по содержанию фуллеренов в саже и по их фракционному составу, будет корректным лишь в том случае, если при анализе фуллеренсодержащих фаз используется одна и та же методика, и в частности — один и тот же растворитель фуллеренов.

Для анализа фуллеренсодержащих фаз в ЗАО «Инновации Ленинградских институтов и предприятий» (ЗАО ИЛИП) используют три метода: гравиметрический, электронной спектрофотометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии высокого разрешения (ВЭЖХ).

2. Гравиметрический метод

Гравиметрическим методом определяют исключительно суммарную массу экстрагированных фуллеренов. Растворы экстрагированной смеси фуллеренов заданного объема (обычно $10,00 \pm 0,02 \text{ см}^3$) помещаются в заранее взвешенные бюксы, упариваются досуха и выдерживаются в течение 2 часов при температуре $150 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ и остаточном давлении $P \leq 0,01 \text{ мм.рт.ст.}$ Затем бюксы снова взвешивают, и по оставшейся массе рассчитывают суммарное содержание фуллеренов в саже. Растворитель подбирают из условий высокой растворимости в нем фуллеренов, относительно невысоких температур кипения и наименьшей токсичности. Обычно это одно из ароматических соединений (толуол, один из ксилолов (о-, м-, п-) или галогенбензолов). В ЗАО ИЛИП используют о-ксилол.

3. Спектрофотометрический метод

Измерения проводят на двухлучевом спектрофотометре SPECORD M-40 при длинах волн 335,7 и 472,0 нм. Точность фиксации длины волны λ составляет $\pm 0,5 \text{ нм}$, фотометрическая точность при ширине спектрофотометрической кюветы 1 см составляет $\pm 0,005$ отн.ед. Перед анализом растворы многократно разбавляются растворителем. В качестве раствора сравнения всегда выступает чистый растворитель. Расчет концентраций проводят на основании эмпирических формул, которые были получены для растворов смесей фуллеренов в работе [22]:

$$C(C_{60}) = 13,1[D_{335,7} - 1,81D_{472,0}], \quad (1)$$

$$C(C_{70}) = 42,5[D_{472,0} - 0,0081D_{335,7}], \quad (2)$$

где: $C(C_i)$ — концентрация фуллерена C_i в растворе в мг/л, D_i — оптическая плотность раствора на длине волны $\lambda = i \text{ нм}$ при ширине спектрофотометрической кюветы 1 см, концентрацией высших фуллеренов C_i ($i \geq 76$) в растворе в данных определениях пренебрегали. Суммарная ошибка в определении концентраций легких фуллеренов C_i ($i = 60, 70$) в растворе составляла не более 5 отн. %.

В настоящее время при определении содержания фуллеренов C_{60} и C_{70} в фуллереновой саже спектрофотометрическим методом в качестве растворителя используют о-ксилол. Как правило, соотношение сажа: растворитель берется в пределах 150–200 мг сажи/100 мл о-ксилола, время насыщения ~ 60 минут, температура — комнатная. В таких условиях можно быть уверенным в практически полном экстрагировании смеси легких и высших фуллеренов из сажи. Экзотические формы фуллеренов типа олигомеров, эпоксидов при этом целиком не экстрагируются.

4. Метод жидкостной хроматографии

В настоящее время определение концентраций фуллеренов в растворах смеси фуллеренов методом жидкостной хроматографии проводят на жидкостном хроматографе

Shimadzu LC-20 со спектрофотометрическим детектором с рабочим диапазоном 190–360 нм. Детектирование проводят на двух длинах волн 300 и 315 нм, размеры колонки 4,6 мм × 250 мм, в качестве растворителя фуллеренов используют толуол. Методом ВЭЖХ определяют как концентрации легких, так и концентрации высших фуллеренов.

В дополнение к информации, приведенной в таблице 1, следует сказать, что технологический цикл ЗАО ИЛИП позволяет получать в настоящее время фуллереновую сажу с содержанием фуллеренов в пределах 10–12% и экстракт фуллеренов следующего состава: 55–80% C₆₀, 25–45% C₇₀, 1–3% высших фуллеренов [23]. Фуллереновую сажу получают методом плазменной эрозии графитовых стержней в атмосфере гелия по технологии, являющейся модификацией метода Кретчмера. Технология защищена несколькими патентами [24–28].

Литература

- [1] Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. Solid C₆₀: a new form of carbon // Nature (London). — 1990. — V. 347. — P. 354–358.
- [2] Smalley R.E., Haufler R.E. Electric arc process for making fullerenes // Патент США № 5227038. — William Marsh Rice University. — МПК C01B 31/02, C01B 031/00, № 07/771,741, заявл. 04.10.1991; опубл. 13.07.1993.
- [3] Рябенко А. Г. Механизмы образования и взаимодействия углеродных нанокластеров // Дис. докт. физ.-мат. наук. — Черноголовка, 2009. — 208 с.
- [4] Соколов В.И., Станкевич И.В. Фуллерены — новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства // Успехи химии. — 1993. — Т. 62, № 5. — С. 455–473.
- [5] Сысун В.И. Фуллерены. Синтез, методы получения // НОЦ «Плазма». — Петрозаводск. — 2002. — URL: <http://plasma.karelia.ru/>
- [6] Фурсиков П.В. Исследование фуллереносодержащих продуктов электродугового испарения графита // Дис. канд. хим. наук. — Черноголовка, 2002. — 150 с.
- [7] Тихомирова Г.В. Углеродные наноматериалы. — Екатеринбург: Уральский федеральный университет, Институт естественных наук, 2011. — 70 с.
- [8] Касумов М.М., Покропивный В.В. Повышение выхода фуллеренов в дуговом разряде под действием потока газа в полом электроде // Журнал технической физики. — 2007. — Т. 77, Вып. 7. — С. 136–138.
- [9] Сидоров Л.Н., Юровская М.А. и др. Фуллерены: Учебное пособие. — М.: Издательство «Экзамен», 2005. — 688 с.
- [10] Лаборатория нейтронных физико-химических исследований // URL: www.rusnor.org/upload/My/konf3/lebedev.ppt
- [11] Sigma-Aldrich. 572497 Aldrich. Fullerene soot (as produced) // URL: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/572497?lang=en&ion=RU>
- [12] MER Fullerene Products. Item: Fullerene Soot. — Materials and Electrochemical Research (MER) Corporation. — // URL: www.mercorp.com/fullbro.pdf
- [13] Ng Ka Ming. Separation of fullerene C₆₀ and C₇₀ using crystallization // Патент США № 7875086. — The Hong Kong University of Science and Technology. — МПК B01D 9/00, № 11/652,475; заявл. 12.01.2007, опубл. 25.01.2011.
- [14] Ryzhkov V.A. Method and device for producing higher fullerenes and nanotubes // Патент США № 6884405. — Rosseter Holdings Limited. — МПК C01B 31/00, C01B 31/02, D01F 009/12, № 09/961,528; заявл. 24.09.2001; опубл. 26.04.2005.
- [15] Gallani Jean-Louis. (Endo)fullerenes: from production to isolation // Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg. — 2011. — URL: www-ipcms.u-strasbg.fr/spip.php?article2166
- [16] Прайс лист на фуллерены. ООО Научно-производственная компания НеоТекПродакт // URL: www.neotechproduct.ru/about_us
- [17] Цветков Ю.Н., Патраков В.С. Влияние фуллереновой сажи и дисульфида молибдена на трибологические характеристики пластичной смазки ЦИАТИМ-201 // Трение, износ, смазка. — 2008. — Т. 10, № 1. — С. 4–14.
- [18] Игуменова Т.И., Попов Г.В., Герасимов В.И. Особенности влияния фуллереновой сажи на свойства эластомеров // RUSNANOTECH 09. Углеродные наноматериалы: наноалмазы, углеродные нанотрубки, фуллерены, графен. Стендовые доклады. URL:

- http://rusnanotech09.rusnanoforum.ru/Public/LargeDocs/theses/rus/poster/09/Igumenova_TI_GOU_VPO_VGTA_Osobennosti_vliyaniya.pdf
- [19] Трунов В. А., Лебедев В. Т. и др. Некоторые возможности нейтронных методов в исследовании материалов и компонентов устройств, применяемых в водородной энергетике // Кристаллография. — 2007. — Т. 52, № 3. — С. 536–544.
- [20] Седов В.П., Колесник С.Г. Способ получения фуллерена C₇₀ // Патент РФ № 2455230. — ПИЯФ РАН. — МПК⁷ C01B31/02, № 2010134077/05, заявл. 13.08.2010, опубл. 10.07.2012, Бюл. № 19.
- [21] Цветкова Л.В., Кескинов В.А., Чарыков Н.А. и др. Экстракция фуллереновой смеси из фуллереновой сажи органическими растворителями // Журнал общей химии. — 2011. — № 5. — С. 832–839.
- [22] Ponomarev N., Yudovich M.E., et al. Some features of analysis of solutions of fullerenes C₆₀ and C₇₀ by their absorption spectra // Opt. a. Spectr. — 2000. — V. 88, № 2. — P. 195–197.
- [23] Фуллерены. ЗАО ИЛИП // URL: www.ilip.ru
- [24] Abduguev R.M., Alekhin O.S., Gerasimov V.I., Losev G.M., Nekrasov K.V., Nikonov Yu.A., Soroka A.I., Charykov N.A. Fullerene-containing carbon black manufacture method // WO2005070826 (A1), МПК C01B31/02, C09C1/48, № PCT/RU2005/000025; заявл. 21.01.2005; опубл. 04.08.2005.
- [25] Abduguev R.M., Alekhin O.S., Gerasimov V.I., Losev G.M., Nekrasov K.V., Nikonov Yu.A., Charykov N.A. Device for producing a fullerene-containing black // WO2005087662 (A1), МПК C01B31/02, № PCT/RU2005/000119; заявл. 11.03.2005; опубл. 22.09.2005.
- [26] Абдугуев Р.М., Алехин О.С., Герасимов В.И., Лосев Г.М., Некрасов К.В., Никонов Ю.А., Сорока А.И., Чарыков Н.А. Способ получения фуллеренсодержащей сажи // Патент РФ № 2256608. — ООО НПП «Энергосберегающие технологии». — МПК⁷ C01B31/02, № 2004102068/15; заявл. 23.01.2004; опубл. 20.07.2005; Бюл. № 20.
- [27] Абдугуев Р.М., Алехин О.С., Герасимов В.И., Лосев Г.М., Некрасов К.В., Никонов Ю.А., Чарыков Н.А. Установка для получения фуллеренсодержащей сажи (варианты) // Патент на полезную модель РФ № 39129. — ООО НПП «Энергосберегающие технологии». — МПК⁷ C01B31/02, № 2004108308/22, заявл. 18.03.2004, опубл. 20.07.2004.
- [28] Намазбаев В.И., Неймарк М.С., Чарыков Н.А. Способ получения фуллеренсодержащей сажи и устройство для реализации этого способа // Патент РФ № 2418741. — ЗАО ИЛИП. — МПК C01B31/02, B82B3/00, № 2009117493/05; заявл. 29.04.2009; опубл. 20.05.2011; Бюл. № 14.

FULLERENE SOOT, PRODUCED BY ELECTRIC ARCH

E.A. Gruzinskaya, V.A. Keskinov, M.V. Keskinova, K.N. Semenov, N.A. Charykov

In the brief thematic review authors represent the main characteristics of the fullerene soot, produced by the method of electric arch – sum content and fractional composition of fullerenes in the soot. These characteristics of fullerene soot directly depend on the type of the solvent, chosen for the analysis of the fullerene containing probes.

Key words: nanoparticles, fullerenes, fullerene (fullerene containing) soot, electric arch synthesis.

E.A. Gruzinskaya – Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia, post graduate, gruzinskayae@mail.ru

V.A. Keskinov – Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, Russia, associated professor, Ph.D, keskinov@mail.ru

M.V. Keskinova – Saint Petersburg Joint Stock Company “Innovations of Leningrad Institutes and Enterprises”, Saint Petersburg, Russia, research associate, keskinova@mail.ru

K.N. Semenov – Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia, assistant professor, Ph.D, semenov1986@yandex.ru

N.A. Charykov – Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, Russia, professor, Ph.D., ncharykov@yandex.ru

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

М. А. Джафаров, Э. Ф. Насиров

Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан

maarif.jafarov@mail.ru

Исследованы свойства фотолюминесценции наноструктурированных частицами CdS ($d = 3,0$ нм) пленок пористого Si. Показано, что осаждение наночастиц CdS на поверхности пористого Si приводит к сдвигу спектра фотолюминесценции наночастиц, покрытых поверхностно активным веществом, в коротковолновую область. Установлено, что нарушение целостности оболочки наночастиц CdS из поверхностно активного вещества приводит к образованию, как минимум, двух фракций наночастиц с различными размерами. Данным фракциям соответствуют хорошо разрешенные полосы фотолюминесценции с максимумами 480 и 530 нм.

Ключевые слова: наночастицы, пористый Si, фотолюминесценция.

1. Введение

Одной из важнейших задач современной физики твердого тела является изучение наноструктурированных материалов. Их необычные свойства важны прежде всего для использования в практических целях, в то же время физические исследования хорошо известных, классических материалов, ограниченных малыми размерами, являются важной задачей фундаментальной науки. В общем плане все наноструктурированные материалы можно рассматривать как обычные соединения, которые синтезированы в искусственно созданных границах, в условиях так называемой «ограниченной геометрии». Это могут быть соединения, внедренные в различные пористые среды (или нанокомпозиты), фазы с нанометровыми размерами в сплавах, пленки и другие объекты. Все эти объекты имеют общие черты. Во-первых, их физические размеры сравнимы с длинами атомных и других взаимодействий. Во-вторых, число атомов на границах наночастиц, которые находятся в условиях сильного локального нарушения симметрии, а также в условиях воздействия со стороны окружающей среды (матрицы, подложки и другое), сравнимо с общим числом атомов в системе. Поэтому в таких системах обычное рассмотрение, когда атомами на поверхности пренебрегают, неприменимо. Среди наноструктурированных материалов особенно интересны нанокомпозиты, которые получают путем химического синтеза (или другим способом) разных соединений внутри нанопористых сред. Это связано с тем, что частицы таких размеров обладают уникальными свойствами, отличающими их от соответствующей макрофазы [1–3]. Изучение свойств наночастиц является одной из основных целей нового направления физикохимии наночастиц. Развитие этого направления тесно связано с разработкой простых и доступных методов синтеза, позволяющих получать наночастицы заданного размера с достаточно узким распределением по размерам. Для этих целей в последнее время начинают использоваться дисперсные системы, например пленки Ленгмюра–Блоджетт, цеолиты, полимерные матрицы, везикулы, микроэмульсионные системы (м/э) [4–6].

Одним из особенностей использования пленок CdS является многообразие способов его нанесения. При этом метод химического осаждения пленок из раствора имеет преимущества перед другими известными методами синтеза — позволяет получить полупроводниковые нанокристаллы намного меньшего размера, чем методы молекулярно-лучевой эпитаксии или литографии. Зарождение зародышей и их рост в растворе при химическом осаждении приводит к форме нанокристаллитов, по форме близких к сферической, в то время как нанесение пленок методами молекулярно-лучевой эпитаксии или электрохимическим осаждением — к несферической. С точки зрения структурных, электрических и оптических характеристик пленки CdS, полученные этим методом, не уступают по качеству пленкам полученным другими методами, а оборудование, которое используется, является более доступным и простым, не требует больших материальных затрат в отличие, например, от методов эпитаксиального осаждения или вакуумного испарения. Осаждение пленки из раствора дает возможность контролировать и наблюдать за процессом роста пленки, а также управлять процессом осаждения. В зависимости от условий проведения процесса можно получить поликристаллические или гладкие плотные пленки [7].

До настоящего времени ограниченность применения этого метода была связана с тем, что не был разработан и сформулирован целенаправленный подход к получению пленок с воспроизводимыми и заранее заданными характеристиками, основанными на знании механизма протекающих процессов. Решение этой проблемы заключается в изучении различных стадий формирования, процессов адгезии и осаждения тонких слоев, и позволяет установить влияние природы комплексообразования и лиганда на структурные превращения, выявить явления, определяющие дефектную структуру и кристаллохимическое строение формируемых фаз [8].

Микроэмульсионные системы представляют собой термодинамически устойчивые двухфазные системы, состоящие из микрокапель полярной фазы (воды), распределенных в неполярной среде (углеводороде). Для стабилизации таких систем используют поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной природы. Поскольку размер капель не превышает обычно 100 нм, они активно участвуют в тепловом броуновском движении, в процессе которого непрерывно сталкиваются, коалесцируют и снова распадаются, т.е. происходит непрерывный обмен веществом, содержащимся в каплях. Это делает возможным проведение химических реакций между веществами, содержащимися в полярной фазе и образующими труднорастворимое соединение [9]. Преимущество такого способа получения наночастиц состоит в относительной простоте, а также возможности одновременного синтеза и стабилизации получаемых частиц.

2. Эксперимент и обсуждение

В данной работе исследовано получение наночастиц сульфида кадмия в м/э системе, стабилизированной неионогенным ПАВ (нПАВ), и влияние объема микроэмульсионных капель и пересыщения на размер образующихся частиц CdS. В качестве нПАВ был использован п-третоктилфениловый эфир полиэтиленгликоля в качестве со-ПАВ использовали н-гексиловый спирт «х.ч.». Неполярной («масляной») фазой служил циклогексан. В качестве полярной фазы использовали воду, водные растворы ацетата кадмия ($\text{Cd}(\text{Ac})_2$ марки «х.ч.», без предварительной очистки) и сульфида натрия, предварительно перекристаллизованного. Все растворы были приготовлены на бидистиллированной воде. Обратные м/э системы получали солюбилизацией воды, водных растворов соответствующих солей в обратной мицеллярной системе, в которой концентрация составляла 0,3 М, а соотношение

со-ПАВ/ПАВ — 4,3:1. К определенному объему этого раствора прибавляли по каплям воду или водные растворы соответствующих солей в таком количестве, чтобы соотношение $W = [H_2O]/[ПАВ]$ изменялось в интервале от 7 до 15.

Для получения сульфида кадмия смешивали равные объемы м/э идентичного состава, содержащие в водной фазе ионы реагирующих веществ. Размеры частиц сульфида кадмия, полученных в процессе реакции, определялись спектрофотометрическим методом. Возможность использования подобного метода обусловлена уникальной особенностью наночастиц — зависимостью оптических свойств от размера частиц.

Влияние размеров наночастиц на оптические спектры обнаружено для многих типов полупроводников и связано с существованием так называемого квантоворазмерного эффекта. Уменьшение полупроводникового кристалла до размеров, сопоставимых с областью делокализации электрон-дырочной пары, влияет на его электронные характеристики. Ярким примером такого влияния являются «голубой сдвиг» спектра поглощения и люминесценции полупроводникового кристалла при уменьшении его размера и появление экситонного пика поглощения. Квантово-механические расчеты позволяют связать пороговую длину волны спектра поглощения, которая рассчитывается как первая производная зависимости оптической плотности от длины волны, с геометрическим размером частиц. Для частиц CdS подобная зависимость представлена на рис. 1. Таким образом, метод позволяет оценить размер образующихся в процессе реакции частиц непосредственно в исследуемой системе.

Снимали спектры поглощения для микроэмульсионных систем, содержащих частицы сульфида кадмия, относительно микроэмульсионной системы, содержащей воду.

Влияние пересыщения на размер частиц образующейся твердой фазы чаще всего изучается при изменении концентрации одного из компонентов. В связи с этим было изучено влияние концентрации водных растворов $Cd(Ac)_2$ и $Na_2S_2O_3$ на размер капель м/э, образующихся при солюбилизации этих растворов обратной мицеллярной системой циклогексан — ТХ-100 — н-гексанол.

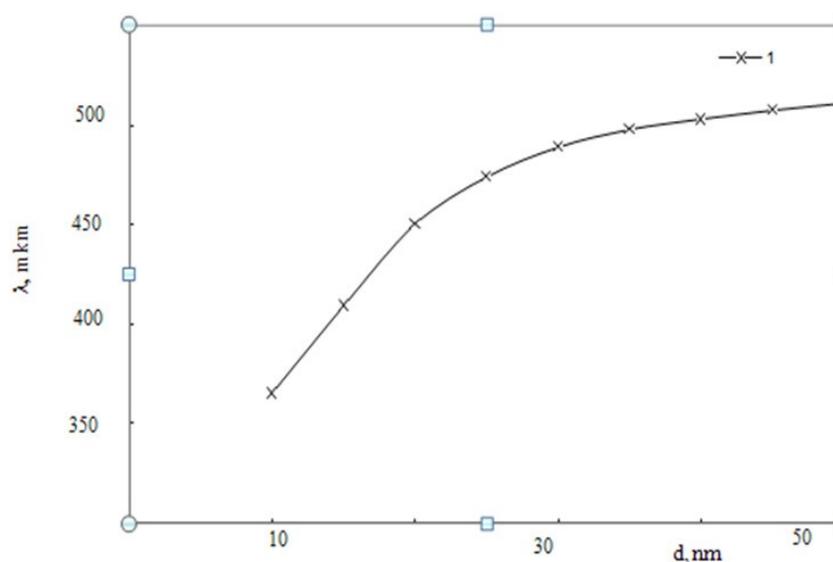


РИС. 1. Зависимость пороговой длины волны спектра поглощения от размера частиц CdS

Полученные микроэмульсии характеризуются узким распределением частиц по размерам и устойчивы в исследованном интервале концентраций. При увеличении концентрации образующиеся системы характеризуются широким распределением частиц по размерам и малой устойчивостью. Столь разное поведение водных растворов электролитов при солубилизации может быть связано с различным влиянием ионов на процесс гидратации нПАВ. Введение хорошо гидратируемых ионов, таких, как S^{-2} и SO_4^{-2} , приводит к уменьшению степени гидратации н-ПАВ, повышению межфазного натяжения вследствие изменения строения межфазного слоя и уменьшению устойчивости эмульсионной системы. С учетом полученных результатов в экспериментах по изучению влияния пересыщения на размер частиц CdS варьировали концентрацию $Na_2S_2O_3$ в водной фазе, а концентрация $Cd(As)_2$ оставалась постоянной ($C = 0,005$ М).

Рост пересыщения оказывает более сильное влияние на устойчивость м/э систем, содержащих частицы CdS, чем на их размер. Увеличение стабильности систем с высокой концентрацией ионов кадмия может быть связано с образованием двойного электрического слоя на поверхности раздела твердая частица/раствор и возникновением электростатической составляющей расклинивающего давления. Размер частиц CdS был определен спектрофотометрически с использованием градуировочного графика.

Данные, приведенные на рис. 2, показывают, что спектр фотолюминесценции м/э системы, содержащей наночастицы CdS, смещается в более коротковолновую часть спектра и четко проявляется экситонный пик фотолюминесценции. Следует отметить, что размер частиц CdS оказывается существенно меньшим, чем размер м/э капель, содержащих эти частицы. Образование частиц CdS, как уже было отмечено, является следствием обмена веществом между двумя м/э каплями, содержащими реагирующие ионы. Зная гидродинамический радиус м/э капель и размер молекулы (3 нм), можно оценить количество ионов, содержащихся в каплях и участвующих в образовании наночастиц.

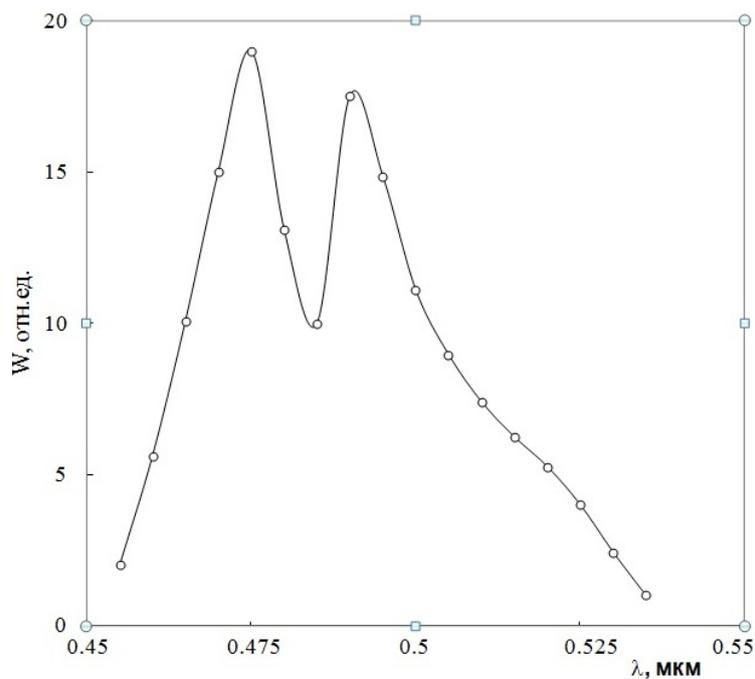


Рис. 2. Спектральное распределение фотолюминесценции р-CdS

Таким образом, в работе показана возможность получения наночастиц p-CdS в процессе протекания реакции в обратной м/э системе, стабилизированной н-ПАВ. Установлено, что стабильная м/э система, содержащая наночастицы CdS, образуется при трехкратном избытке ионов серы.

Технология осаждения пленок халькогенидов различных металлов химическим и электрохимическим методами открывает широкие перспективы при направленном синтезе наноразмерных пленок и получении наночастиц со сферической симметрией и смешанных наноматериалов.

Используемый в данной работе метод электрохимического травления позволяет изменять оптические свойства исходного материала и формировать оптически качественные среды, свойства которых могут варьироваться в широком диапазоне. Таким образом, становится возможным создать новые материалы с заданными свойствами, которые найдут самое широкое применение в различных областях.

Пленки пористого Si (por-Si) получались методом электрохимического травления монокристалла *n*-Si. Образцы монокристалла Si подвергались электрохимическому травлению в растворе HF:C₂H₅OH в процентном соотношении 1 : 1. После травления образцы промывались этиловым спиртом и высушивались в потоке азота. Перед обработкой образцы имели зеркально-гладкую поверхность темно-оранжевого цвета, а после обработки поверхность становится матовой светло-оранжевого цвета. Нанокристаллы CdS готовились химическим методом. В данном методе источником ионов S²⁻ выступает селеносульфат натрия Na₂S₂O₃. Источником ионов Cd²⁺ выступает нитрилтриацетат кадмия, который получается смешиванием водного раствора 3CdSO₄·8H₂O, связующего компонента, металона и поверхностно активного вещества дициламина CH₃(CH₂)₉NH₂. Для связывания ионов Cd²⁺ использовался трилон Б.

Спектр ФЛ коллоидного раствора наночастиц CdS представляет собой симметричную полосу с максимумом при 546 нм. На рис. 3 приведены спектры наночастиц CdS, осажденных на поверхности пористого Si. Данный вид и положение полосы ФЛ является характерным для наночастиц CdS с размерами 2–3 нм. Спектр люминесценции исходной пленки пористого Si имеет максимум 560 нм. Однако, поскольку после нанесения наночастиц CdS на пористую подложку Si интенсивность спектра люминесценции существенно (на порядок) возросла, можно считать, что вклад ФЛ подложки в люминесценцию полученной структуры: (пористый Si)–(наночастицы CdS) практически отсутствует и наблюдаемый спектр ФЛ обусловлен излучательными переходами в слое наночастиц CdS. Для оценки среднего размера наночастиц в ансамбле используют зависимость энергии электронного перехода между размерноквантованными энергетическими уровнями валентной зоны и зоны проводимости от размера наночастиц. Данный переход называют экситонным, поскольку электронно-дырочная пара, образующаяся в результате поглощения света, во многом напоминает экситон Ванье–Мотта в объемном кристалле.

Осаждение наночастиц из коллоидного раствора на поверхность пористого Si приводит к сдвигу максимума полосы ФЛ в коротковолновую область и увеличению полуширины полосы ФЛ. Основная полоса ФЛ для исследуемых образцов в зависимости от режимов травления Si лежит в пределах 480–530 нм. Максимальный сдвиг полосы ФЛ для осажденного слоя наночастиц CdS наблюдается в случае, когда время травления подложки пористого Si составляет 15 мин, а плотность тока травления — 20 мА/см². Минимальный сдвиг полосы ФЛ наблюдается, когда время травления подложки пористого Si составляет 15 мин, а плотность тока травления — 80 мА/см².

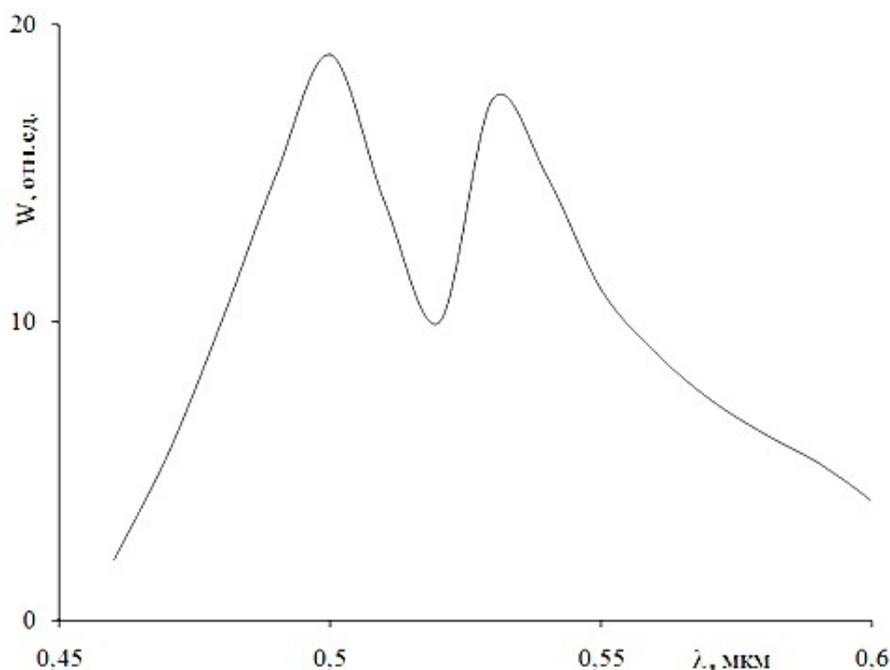


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции наноструктурированных частицами CdS ($d = 2,8$ нм) пленок пористого Si

Коротковолновый сдвиг полосы ФЛ указывает на то, что энергетически выгодным процессом в рассматриваемом случае является уменьшение размера частиц до определенной величины. После дополнительной обработки поверхности пленок пористого Si, что приводит к временному переходу осажденных наночастиц в коллоидное состояние, наблюдается дальнейший сдвиг полос ФЛ в коротковолновую область 480–530 нм незначительный рост интенсивности длинноволнового крыла. Это, вероятно, связано с возобновлением обменных процессов между частицами и кластерами CdS, адсорбированными на поверхности пленки пористого Si. При повторной обработке осажденных наночастиц спектральный состав наблюдаемой ФЛ становился более однородным: максимумы (480 нм) и полуширины полос всех спектров ФЛ практически совпадают. Но при этом в спектре ФЛ появляется дополнительная полоса в области 530 нм, причем ее интенсивность не зависит от времени травления и величины плотности тока травления пор-Si и возрастает по мере увеличения времени обработки поверхности образцов.

Литература

- [1] Babu P., Reddy M.V., Revathi N., Reddy K.T.R. Effect of pH on the physical properties of $ZnIn_2Se_4$ thin films grown by chemical bath deposition // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. — 2011. — V. 3, No 1. — P. 85–91.
- [2] Bacaksiz E., Aksu S., Polat I., etc. The influence of substrate temperature on the morphology, optical and electrical properties of thermal evaporated ZnSe thin films // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2009. — V. 487. — P. 280–285.
- [3] Chen L.Y., Zhang D.L., Zhai G.M. and Zhang J.B. Comparative study of ZnSe thin films deposited from modified chemical bath solutions with ammonia-containing and ammonia free precursors // *Materials Chemistry and Physics*. — 2010. — V. 120. — P. 456–460.
- [4] Абдинов А.Ш., Джафаров М.А., Мамедова С.А. Рекомбинационные процессы в пленках $CdSe_{1-x}Te_x$, осажденных из раствора химическим способом // *Неорганические материалы*. — 2007. — В. 3. — С. 1–3.
- [5] Абдинов А.Ш., Джафаров М.А., Мамедов Г.М. Функциональные возможности пленок $CdSe_{1-x}Te_x$, осажденных из водного раствора, в ИК области спектра // *Прикладная физика*. — 2008. — В. 3. — С. 84–89.

- [6] Джафаров М.А. Продольные фотоприемники на основе пленок CdSe:Cu, осажденных из раствора // Прикладная физика. — 2000. — В. 6. — С. 68–73.
- [7] Джафаров М.А. Фотоэлектрические свойства пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$, осажденных из водного раствора // Неорганические Материалы. — 1999. — Т. 35, В. 11. — С. 1307–1312.
- [8] Chaudhari J.B., Deshpande N.G., Gudage Y.G., etc. Studies on growth and characterization of ternary $CdS_{1-x}Se_x$ alloy thin films deposited by chemical bath deposition technique // Applied Surface Science. — 2008. — V. 254. — P. 6810–6816.
- [9] Chaparro A.M., Maffiottle C. ZnSe thin films deposited by the chemical bath deposition method, by XPS // Surface Science Spectra. — 2001. — V. 8. — P. 105–116.

NANOSTRUCTURED MATERIALS ON THE BASIS OF CADMIUM SULFIDE

M.A. Jafarov, E.F. Nasirov

The photoluminescence properties of the porous Si films nanostructured by CdS particles ($d = 3.0\text{nm}$) have been investigated. It is shown that the deposition of CdS nanoparticles on the surface of porous Si leads to a shift of the photoluminescence spectrum of the nanoparticles, covered with superficially active agent, in short-wave area. It is established that a violation of the integrity of the shell of CdS nanoparticles from superficially active agent leads to the formation of at least two fractions of nanoparticles with different sizes. Well resolved bands of a photoluminescence with maximums of 480 and 530 nanometers. correspond to these fractions.

Key words: nanoparticles, porous Si, photoluminescence.

M.A. Jafarov – Baku State University, Baku, Azerbaijan, Prof., Department “Physics of Semiconductors”, maarif.jafarov@mail.ru.

E.F. Nasirov – Baku State University, Baku, Azerbaijan, Ph.D.

ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЖНООРГАНИЗОВАННЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$

С. А. Кириллова, В. И. Альмяшев

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

refractory-sveta@mail.ru, vac@mail.ru

PACS 61.46.-w, 81.07.-b

Представлены результаты исследования влияния параметров температурной обработки на формирование сложноорганизованных структур в системе $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$. Показано, что спинодальный механизм распада жидких фаз носит общий характер и может быть использован для создания материалов с иерархической организацией элементов структуры. Приведены примеры и указаны пути формирования элементов наноразмерного масштаба.

Ключевые слова: сложноорганизованная наноструктура, спинодальный распад, фазовая диаграмма, твердые растворы, диоксид кремния, диоксид титана, оксиды железа.

1. Введение

Актуальной проблемой является создание принципиально новых функциональных материалов, в том числе материалов, функциональные свойства которых определяют различные уровни организации их структурных элементов [1]. Этот подход получил название физико-химического конструирования материалов [2]. Для неорганического материаловедения микро- и наносистем применение такого подхода означает, что материалы формируются из модулей разного уровня. При этом модули организованы таким образом, что сами состоят из элементов меньшего масштаба и служат, в свою очередь, элементами для модулей более высокого уровня. В процессах самоорганизации каждого из иерархических уровней, как правило, изменяется характер и энергия взаимодействия, определяющие строение материалов [3]. Иерархическая структура функционального материала позволяет в рамках единой технологии создавать материалы с большим разнообразием новых функциональных характеристик, управляя составом или строением субструктур на одном или нескольких уровнях иерархии [4-6].

Помимо размерного фактора значительное влияние на свойства таких материалов оказывают форма и пространственное распределение телесных областей фаз по объему материала [7]. Иерархическая структура материалов, образующихся при охлаждении ликвирующих расплавов, отражает историю их формирования, зародышеобразования и роста телесных областей фаз [4, 8, 9] и определяет, как правило, основные функциональные характеристики материалов [5, 6, 10].

Разработка эффективных методов синтеза материалов, в том числе наноструктурированных, на основе оксидов железа, кремния и титана с заданным фазовым составом

представляет особый интерес, так как оптические, магнитные, электронные, каталитические и сенсорные характеристики данных оксидов существенно зависят от кристаллографических характеристик, размера и формы их частиц. Таким образом, поиск общих закономерностей получения сложноорганизованных микро- и наноструктур является приоритетной задачей на пути решения проблемы получения материалов с заданным набором функциональных и конструкционных свойств.

2. Методика эксперимента

В качестве реактивов использовали диоксиды титана (содержание основного вещества 99,3 масс. %), кремния (бразильский горный хрусталь — содержание основного вещества 99,99 масс. %), оксид железа (III) (содержание основного вещества 98,7 масс. %). Исходные компоненты смешивались в среде этилового спирта в течение 0,5 часа в агатовой ступке, при массе навески 0,5 г. Образцы прессовали при давлении 5 МПа и проводили термическую обработку на воздухе в муфельных печах «СНОЛ» с выдержкой при температурах 1200, 1300 °С в течение 2–8 ч. Охлаждение образцов проводилось как в режиме закалки на воздухе, так и в режиме остывающей печи.

Фазовый состав образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М на CuK_α -излучении. Идентификация пиков на дифрактограмме проводилась с помощью программного комплекса PDWin 4.0.

Визуально-политермический анализ и закалку образцов проводили в микропечи Галахова и на высокотемпературном микроскопе [11, 12]. Температура фиксировалась посредством микропирометра спектрального отношения фирмы Raytek. Измерения в микропечи Галахова проводились в инертной атмосфере (гелий марки А с содержанием основного компонента 99,995 об. %) при общем давлении в системе $\sim 0,125$ МПа. Измерения на высокотемпературном микроскопе осуществлялись на воздухе (т.е. при давлении кислорода в системе — 0,021 МПа) Устройство установок позволяет осуществлять программы нагрев — изотермическая выдержка — охлаждение в автоматическом режиме, а также проводить закалку образцов.

Для проведения исследований в микропечи Галахова отбирались фрагменты подготовленных образцов с характерными размерами $\sim 3 \times 3 \times 1$ мм ($\sim 7,5$ мг), которые закреплялись в вольфрамовом держателе и помещались в изотермическую зону микропечи. При проведении исследований на высокотемпературном микроскопе порошкообразный образец наносился на держатель-нагреватель. Следует отметить, что оба метода относятся к динамическим методам. Скорость изменения температуры в данных установках можно варьировать в широких пределах. Температурное поле в микропечи Галахова в фиксированный момент времени можно считать изотермическим, в то время как для высокотемпературного микроскопа существует градиент температуры, которым, в принципе, можно управлять.

Микроструктуру, элементный состав образцов и состав отдельных фаз определяли методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-570, оснащенный системой микрозондового анализа Bruker Quantax 200. Все микрофотографии получены в режиме фазового контраста (детектор отраженных электронов). Погрешность определения содержания элементов в среднем составляла 0,3 масс. %.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Система $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$

Интерес к системе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ вызван, с одной стороны, возможностью получения стекол с уникальными характеристиками (низким, нулевым и отрицательным значением коэффициента термического расширения; высокой фотокаталитической активностью, повышенной кислотностью поверхности и т.д.) [10, 13-15]. Фазовые равновесия в системе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ изучались неоднократно. В [16] приведен обзор работ и результаты исследования, выполненные с помощью техники визуально-политермического анализа в микропечи Галахова. Особое внимание в работе [16] уделено области жидкофазного расслаивания. При экспериментальном изучении кремнеземсодержащих несмешивающихся расплавов важным фактором, определяющим микроструктуру и затрудняющим интерпретацию данных является динамика охлаждения системы. Подчеркивается, что наряду со скоростью охлаждения расплава на формирующуюся структуру оказывают значительное влияние такие параметры системы как вязкость и плотность сосуществующих жидких фаз, диффузия компонентов и др. В работе приведена термодинамически оптимизированная на основе модели субрегулярных растворов фазовая диаграмма системы $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ и выполнен расчет кривой спиnodального распада фаз. Сопоставление экспериментальных данных в области купола расслаивания и результатов проведенных расчетов позволяют сделать заключение, что при быстром охлаждении расплава распад фаз в жидкофазной области протекает по спиnodальному механизму с образованием материалов с иерархически организованной структурой (рис. 1).

На одном из уровней иерархии размеры элементов структуры составляют десятки нанометров. При этом, контролируя режим температурной обработки, можно осуществить направленный рост иерархических структур с определенными концентрацией второй фазы и размером элементов на всех уровнях структурной иерархии. Таким образом, микроструктура материала является наиболее управляемым параметром, а, следовательно, определяющим фактором при создании материалов. Возможные пути эволюции микроструктуры ограничиваются термодинамикой системы, которые можно проследить с помощью ее фазовой диаграммы. Микроструктурное состояние в каждой точке вдоль пути является предшественником каждого последующего состояния.

3.2. Система $\text{SiO}_2\text{--FeO}_x$ ($x = 1,0\text{--}1,5$)

Система $\text{SiO}_2\text{--FeO}_x$ представляет интерес в связи с возможностью получения на ее основе электропроводящих стекол, суперпарамагнетиков, магниторезистивных сенсоров, катализаторов, композитов для биомедицины и других материалов со сложным набором функциональных свойств [5, 17-19]. Для подтверждения явления спиnodального распада жидких фаз, механизм которого описан в [16], а также выявления границ и особенностей, присущих системам, содержащим оксиды переходных металлов, были выполнены эксперименты на высокотемпературном микроскопе. Исследование микроструктуры образцов после проведения температурной обработки системы $\text{SiO}_2\text{--FeO}_x$ в области жидкофазного расслаивания, свидетельствует об общности предложенного механизма. На рис. 2 приведены примеры образования сложноорганизованных структур, демонстрирующие принципиальную схожесть с микроструктурами, реализованными в системе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$.

Вместе с тем, особенностью данной системы является сильная зависимость валентного состояния железа от температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе.

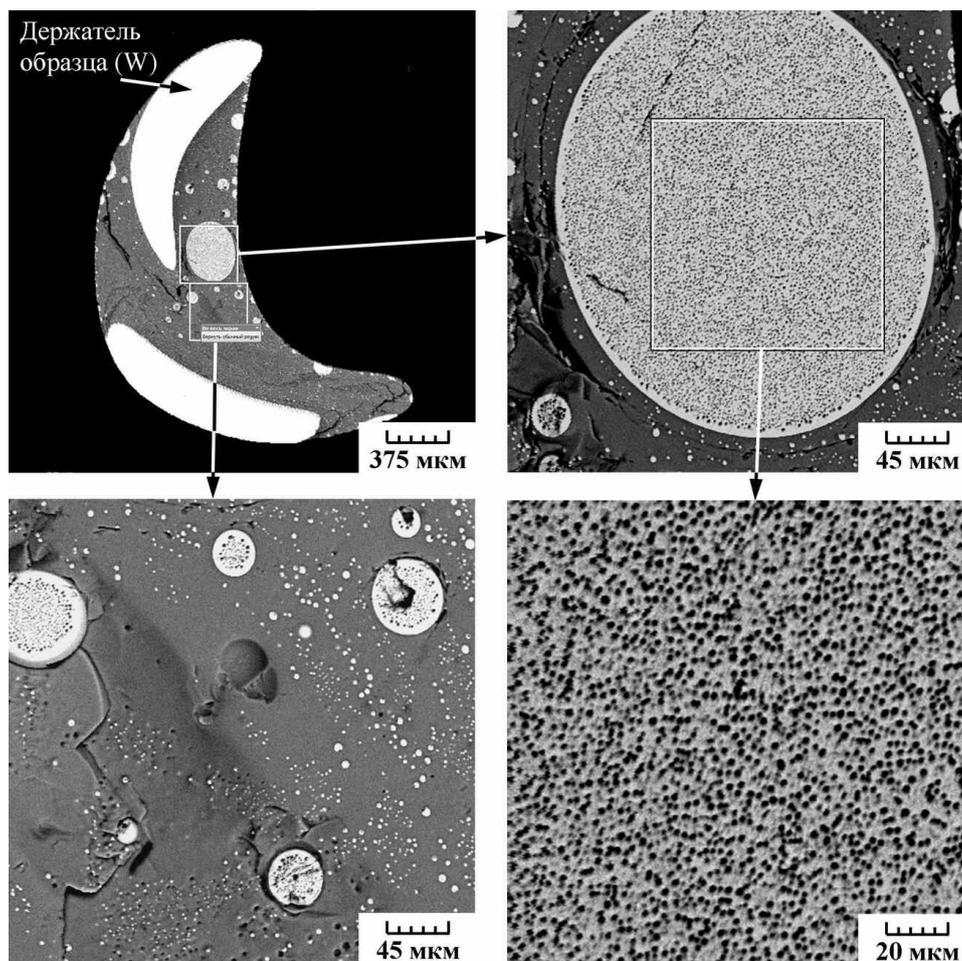


РИС. 1. Многоуровневая иерархически организованная микроструктура в системе SiO_2-TiO_2

Таким образом, к динамике охлаждения системы добавляется еще один параметр влияния на функциональные свойства образующегося материала – валентное состояние одного из компонентов системы. Данная особенность существенно затрудняет экспериментальное исследование фазовых равновесий в системе, что усложняет направленный поиск пути формирования материала с необходимой структурной упорядоченностью. Анализируя полученные микроструктуры (рис. 1 и рис. 2) можно сделать заключение о схожести их характера. Т.е. формирование структур в процессе охлаждения ликвирующего расплава подчиняется общим закономерностям, которые можно использовать для направленного формирования сложноупорядоченных структур с заданным набором геометрических параметров всех структурных элементов.

3.3. Система TiO_2-FeO_x ($x = 1,0-1,5$)

Материалы на основе системы TiO_2-FeO_x перспективны в качестве катализаторов с высокой избирательной способностью и возможностью ее изменения магнитным полем [20, 21]. На рис. 3 показано изменение микроструктуры образцов после их термообработки на высокотемпературном микроскопе.

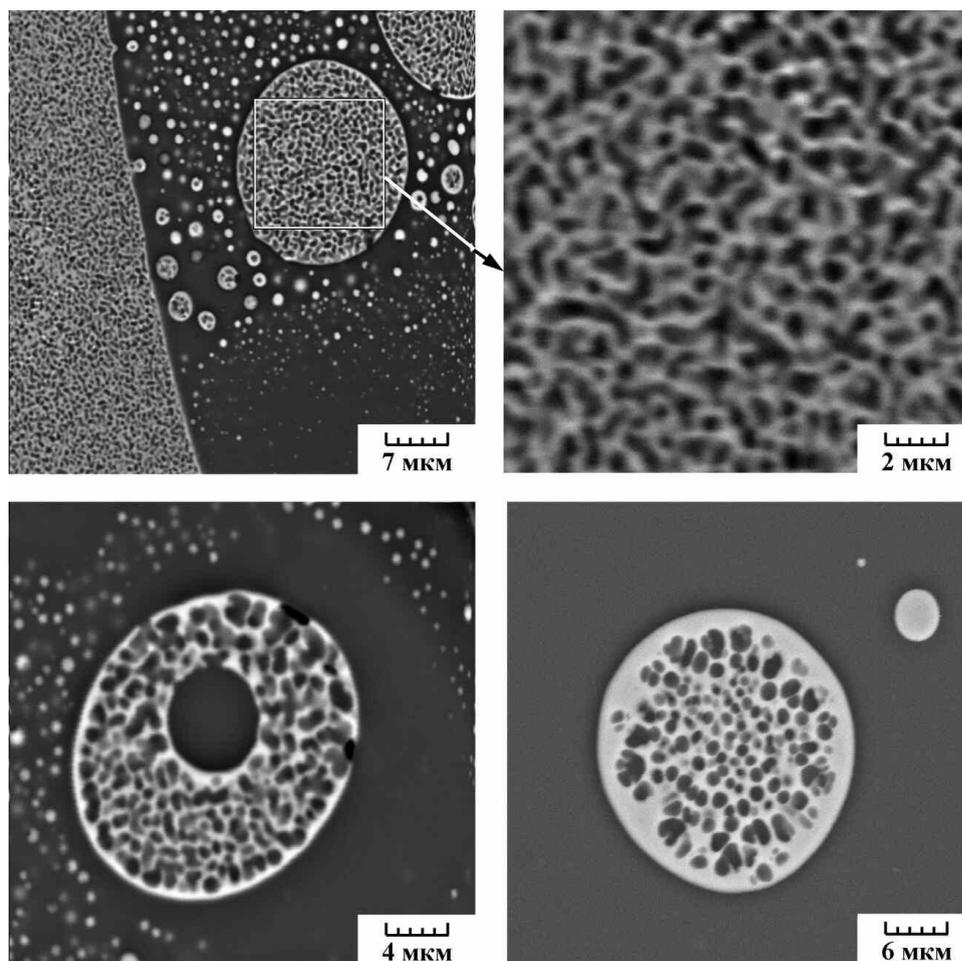


РИС. 2. Слобноорганизованные структуры в системе $\text{SiO}_2\text{-FeO}_x$

Система имеет набор экспериментальных проблем, описанных в предыдущих разделах. Особенности применения высокотемпературной микроскопии (температурный градиент), наряду со сложной организацией структуры приводят к достаточно высокой степени ее упорядоченности. Это дает потенциальную возможность формировать химическим путем структуры типа метаматериалов и фотонных кристаллов.

4. Заключение

Экспериментально исследована возможность формирования сложнопористых структур в системе $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ в процессе кристаллизации расплава. Показано, что охлаждение расплава в области жидкофазного расслаивания позволяет реализовать максимальную вариантность процесса управления элементами структуры на всех уровнях иерархии. На примере рассмотренных систем подтверждена эффективность использования механизма спинодального распада жидких фаз для получения иерархически организованных структур, как было предложено в [16, 22]. Установлено, что наиболее мелкие элементы структуры образуются на наиболее поздних стадиях формирования структуры. В частности, распад твердых растворов позволяет реализовывать нанодисперсные высокоупорядоченные структуры.

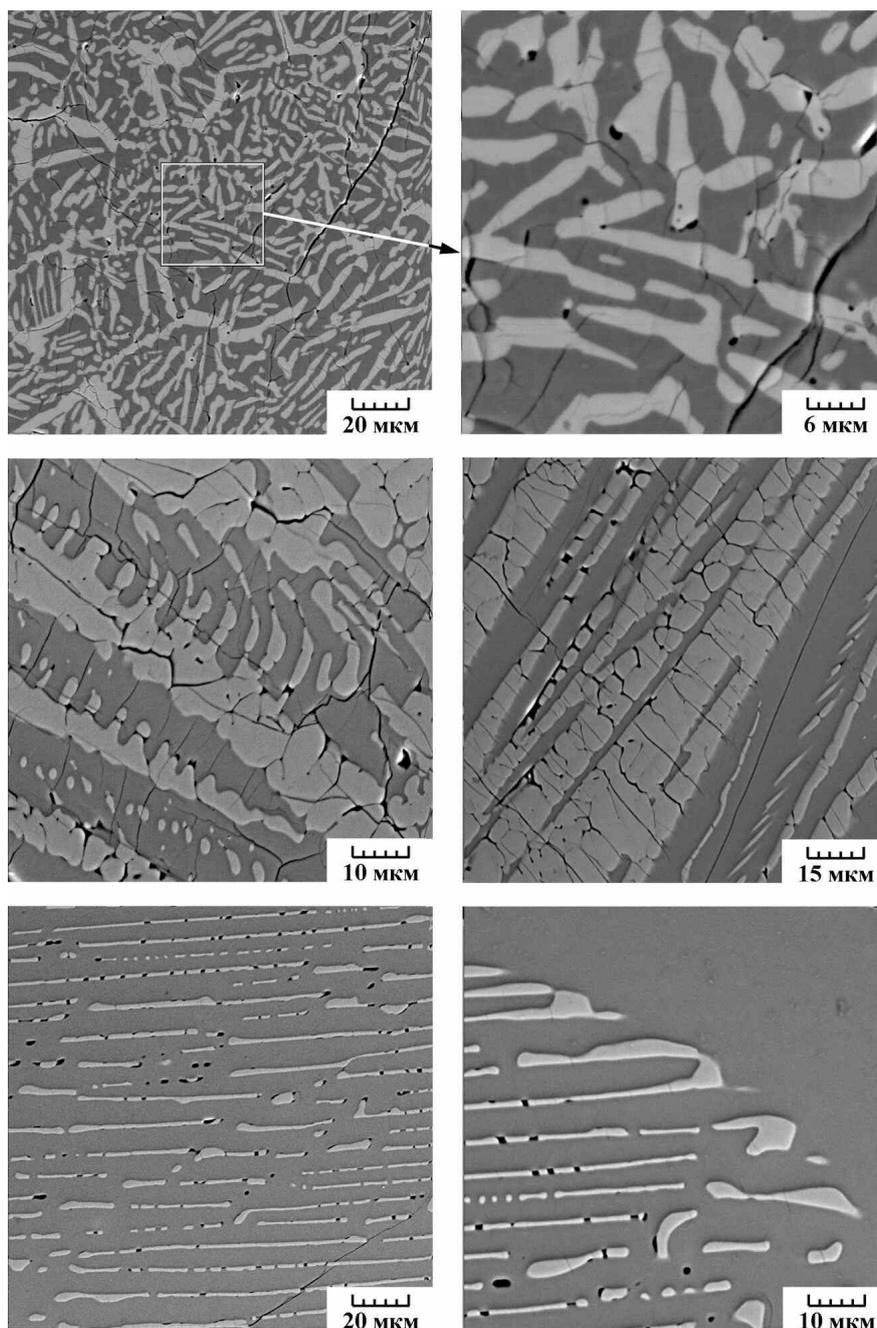


РИС. 3. Микроструктуры с иерархической организацией и упорядоченным расположением элементов в системе TiO_2-FeO_x .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-08-00267-а).

Авторы выражают признательность В.В. Гусарову за внимание к работе.

Литература

- [1] Третьяков Ю.Д., Метлин Ю.Г. Фундаментальные физико-химические принципы в неорганическом материаловедении // ЖВХО. — 1991. — Т. 36, № 4. — С. 265–270.
- [2] Стрелов К.К. Структура и свойства огнеупоров. 2-е изд., перераб. — М.: Металлургия, 1982. — 205 с.

- [3] Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации в химии материалов // Успехи химии. — 2003. — Т. 72, № 8. — С. 731–763.
- [4] Kündig A.A., Ohnuma M., Ping D.H., Ohkubo T., Hono K. In situ formed two-phase metallic glass with surface fractal microstructure // *Acta Mater.* — 2004. — V. 52, № 8. — P. 2441–2448.
- [5] Kazin P.E., Trusov L.A., Kushnir S.E., Yaroshinskaya N.V., Petrov N.A., Jansen M. Hexaferrite Submicron and Nanoparticles with Variable Size and Shape via Glass-Ceramic Route // *Journal of Physics: Conference Series.* — 2010. — V. 200, № 7. — P. 072048.
- [6] Грачева И.Е., Гареев К.Г., Мошников В.А., Альмяшев В.И. Исследование нанокomпозиционных материалов с иерархической структурой на основе системы Y-Fe-Si-O // *Наносистемы: физика, химия, математика.* — 2012. — Т. 3, № 5. — С. 111–124.
- [7] DeHoff R.T. *Engineering of Microstructures* // *Materials Research.* — 1999. — V. 2, № 3. — P. 111–126.
- [8] Галахов Ф.Я., Варшал Б.Г. О причинах ликвации в простых силикатных системах // Труды Первого всесоюзного симпозиума «Ликвационные явления в стеклах», Ленинград, 16–18 апреля 1968, Л.: Наука, 1969, 6–11.
- [9] Порай-Кошиц Е.А., Аверьянов В.И. О явлениях первичного и вторичного расслаивания в стеклах // Труды Первого всесоюзного симпозиума «Ликвационные явления в стеклах», Ленинград, 16–18 апреля 1968, Л.: Наука, 1969, 26–30.
- [10] Ходаковская Р.Я. Химия титаносодержащих стекол и ситаллов. М.: Химия, 1978. — 288 с.
- [11] Галахов Ф.Я. Высокотемпературная микрочасть для изучения гетерогенных равновесий в системах тугоплавких оксидов. В кн.: *Современные методы исследования силикатов и строительных материалов.* М., 1961, С. 178–182.
- [12] Мезенцева Л.П., Попова В.Ф., Альмяшев В.И., Ломанова Н.А., Уголков В.Л., Бешта С.В., Хабенский В.Б., Гусаров В.В. Фазовые и химические превращения в системе $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ при различных парциальных давлениях кислорода // *Журнал неорганической химии.* — 2006. — Т. 51, № 1. — С. 126–133.
- [13] Smith D.Y., Black C.E., Homes C.C., and Shiles E. Optical properties of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ glass over a wide spectral range // *Physica status solidi (c).* — 2007. — V. 4, № 3. — P. 838–842.
- [14] Воронцов А.В., Козлов Д.В., Смирниотис П.Г., Пармон В.Н. Фотокаталитическое окисление на TiO_2 . I. Фотокатализаторы для жидкофазных и газофазных процессов и фотокаталитическая деструкция имитантов боевых отравляющих веществ в жидкой фазе // *Кинетика и катализ.* — 2005. — Т. 46, № 2. — С. 203–218.
- [15] Navarrete J., Lopez T., Gomez R., Figueras F. Surface Acidity of Sulfated $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Sol-Gels // *Langmuir.* — 1996. — V. 12, № 18. — P. 4385–4390.
- [16] Кириллова С.А., Альмяшев В.И., Гусаров В.В. Спинодальный распад в системе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и формирование иерархически организованных наноструктур // *Наносистемы: физика, химия, математика.* — 2012. — Т. 3, № 2. — С. 100–115.
- [17] Li X., John V.T., Zhan J., He G., He J., Spinu L. The Synthesis of Mesoporous $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ Hybrid Particles Containing Micelle- Induced Macropores through an Aerosol Based Process // *Langmuir.* — 2011. — V. 27, № 10. — P. 6252–6259.
- [18] Parma A., Freris I., Riello P., Cristofori D., Fernández C.J., Amendola V., Meneghetti M., and Benedetti A. Structural and magnetic properties of mesoporous SiO_2 nanoparticles impregnated with iron oxide or cobalt-iron oxide nanocrystals // *J. Mater. Chem.* — 2012. — V. 22. — P. 19276–19288.
- [19] Wang S.X., Li G. Advances in Giant Magnetoresistance Biosensors With Magnetic Nanoparticle Tags: Review and Outlook // *IEEE Trans. Magn.* — 2008. — V. 44, № 7. — P. 1687–1702.
- [20] Pentcheva R., Nabi H.S. Interface magnetism in $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeTiO}_3$ heterostructures // *Phys. Rev. B.* — 2008. — V. 77. — P. 172405–172408.
- [21] Nabi H.S., Pentcheva R. Effect of strain on the stability and electronic properties of ferrimagnetic $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ heterostructures from correlated band theory // *J. Appl. Phys.* — 2009. — V. 106, № 7. — P. 073912–073915.
- [22] Almjashv V.I., Gusarov V.V., Khabensky V.B., Bechta S.V., Granovsky V.S. // *OECD/NEA MASCA2 Seminar 2007, Cadarache, France, 11-12 October 2007, 2007, paper 3.3.*

FORMATION OF THE COMPLEXLY ORGANIZED NANOSTRUCTURES BASED ON THE $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ SYSTEM

S.A. Kirillova, V.I. Almjashv

The results of investigation of the influence of heat treatment parameters on the complexly organized structures formation in the $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ system are presented. It is shown that the spinodal decomposition mechanism of the liquid phases is a general nature and can be used to create materials with hierarchical organization of structure elements. Examples and ways of the nanoscale elements formation are given.

Key words: complexly organized nanostructure, spinodal decomposition, phase diagram, solid solutions, silicon dioxide, titanium dioxide, iron oxides.

S.A. Kirillova – St. Petersburg Electrotechnical University “LETI”, assistant, refractory-sveta@mail.ru

V.I. Almjashv – St. Petersburg Electrotechnical University “LETI”, assistant, vac@mail.ru

МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ MgFe₂O₄-СОДЕРЖАЩИХ НАНОПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

А. А. Комлев¹, А. С. Семенова²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

²Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

brain86@bk.ru, semenova@ihim.uran.ru

PACS 75.30.Cr; 75.50.Gg; 75.20.Ck

Методом гидротермального синтеза получены MgFe₂O₄-содержащие нанопорошки. Фазовый состав и размер частиц оценены с помощью рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Анализ магнитных свойств показал, что сформировавшиеся наночастицы MgFe₂O₄ находятся в суперпарамагнитном состоянии. Определена намагниченность насыщения, равная 8.7 Гс·см³·г⁻¹.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, шпинель, наночастицы, магнитная восприимчивость, магнитное насыщение, суперпарамагнетизм.

1. Введение

В последнее время в литературе уделяется большое внимание изучению вещества в наноразмерных системах, в частности рассматриваются нанокристаллы со структурой шпинели, общая формула которых AB₂O₄ (где А — Mg²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ и т.д., В — Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺ и т.д.) [1]. Среди такого большого класса соединений наиболее важными в практическом отношении являются ферриты — AFe₂O₄, интерес к исследованию которых обусловлен особенностями магнитной структуры, причем одновременно с изменением размера частиц, можно контролировать магнитные характеристики материала на их основе. Высокодисперсные порошки ферритов являются основой материалов, используемых для магнитной записи и хранения информации [2]. Магнитные наночастицы широко применяются в медицине: магнитная сепарация, магнитно-резонансная томография, транспорт лекарств, лечение методом гипертермии [3, 4].

Одним из представителей класса ферритов является магний-железистая шпинель — MgFe₂O₄, магнитные свойства которой зависят не только от размера частиц, но и от способа ее получения, что связано с возможностью формирования шпинели с различной степенью обращенности, т.е. различным координационным окружением Fe³⁺ [1, 5]. Среди методов получения наночастиц MgFe₂O₄ и подготовки исходных композиций для их синтеза широкое распространение получили методы «мокрой химии» [6–20]. Также в литературе представлены метод горения [21–24], механохимический синтез [25, 26], синтез в сверхкритических флюидах [27, 28]. Работ, посвященных последнему методу, не так много, хотя, как показано в [29–34], гидротермальный синтез является перспективным для получения наноструктур различного состава, строения, морфологии. Зачастую, в качестве исходных компонентов при гидротермальном синтезе для получения сложных оксидов, используют

смесь соосажденных гидроксидов соответствующих металлов. В этом случае бывает сложно соблюсти требуемое соотношение между компонентами в связи с особенностями и наличием дополнительных технологических операций. Как было показано в работах [35–38], химическая предыстория компонентов может сказываться на процессе формирования продукта реакции. В случае системы $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, в гидротермальных условиях процесс формирования шпинели MgFe_2O_4 протекает через стадию разложения слоистого двойного гидроксида, который образуется при соосаждении гидроксидов магния и железа [39]. Смешанный гидроксид разлагается на равновесные в условиях синтеза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Mg(OH)_2 . Тем самым было показано отсутствие влияния исходного состояния на формирование MgFe_2O_4 . В данной работе, для максимального соблюдения стехиометрии $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=1/2$ в качестве исходного состояния использовалась механическая смесь гидроксидов магния и железа.

Таким образом, целью данной работы было определение структурных и магнитных характеристик MgFe_2O_4 , полученных гидротермальным синтезом из механической смеси гидроксидов.

2. Экспериментальная часть

Образцы смеси гидроксидов магния и железа получали механическим перемешиванием с добавлением этилового спирта в агатовой ступке в течение 2 часов. Гидроксиды магния и железа в свою очередь были получены осаждением из растворов солей. В качестве исходных реагентов использовали следующие вещества: $\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 11088-75), $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ТУ 6-09-02-553-96), 25%-ный раствор NH_4OH (ГОСТ 24147-80), дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72). Осаждение проводили путем добавления раствора гидроксида аммония к раствору соли металла. Для исследования был выбран состав с молярным отношением $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=1/2$, соответствующий стехиометрической магний-железистой шпинели — MgFe_2O_4 .

Осажденные гидроксиды 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 при температуре 450°C , давлении 500 атм. в течении 4 часов.

Особенности микроструктуры порошков анализировали на растровом электронном микроскопе JSM-6390 LA (JEOL), элементный состав образцов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с использованием электронного микроскопа Hitachi S-570, снабженного системой микроанализа Bruker Quantax 200.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu) в излучении $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.154051$ нм). Съемку проводили в интервале углов 2θ $10^\circ\text{--}80^\circ$.

Размер кристаллитов рассчитывали с использованием формулы Шеррера по данным об уширении дифракционных максимумов на рентгенограммах образцов [40].

Комплекс магнитных исследований проводили на вибрационном магнитометре VSM-5T Cryogenic Ltd. Температурные зависимости магнитной восприимчивости измерены в режиме нагрева после охлаждения образца в нулевом магнитном поле (Zero-Field Cooling, ZFC) и в поле (Field Cooling, FC) [2]. Петли гистерезиса записаны при $T=8$ К и $T=300$ К, интервал значений напряженности магнитного поля от 3000 Э до -3000 Э, скорость развертки по напряженности поля 500 Э/мин.

3. Результаты и их обсуждение

По результатам РСМА образца, полученного после гидротермальной обработки исходной механической смеси гидроксидов магния и железа, мольное отношение Mg^{2+}/Fe^{3+} составляет 1:2.23.

Рентгеновская дифрактограмма гидротермально обработанной смеси порошков гидроксидов магния и железа приведена на рис. 1. Фазовый состав полученного порошкообразного образца включает в себя магний-железистую шпинель, оксид железа ($\alpha-Fe_2O_3$) и гидроксид магния. Несмотря на то, что исходные компоненты были взяты в стехиометрическом соотношении, полученный образец не является однофазным. Формирование $\alpha-Fe_2O_3$ и $Mg(OH)_2$, по всей видимости, произошло из-за пространственного разделения исходных гидроксидов магния и железа в процессе гидротермального синтеза. Образующиеся нанокристаллы магний-железистой шпинели существенно затрудняют массоперенос исходных компонентов, что приводит к значительному снижению скорости данной реакции. Данное предположение подтверждается результатами электронной микроскопии (рис. 2), которые свидетельствуют о локализации нанокристаллов $MgFe_2O_4$ на значительно более крупных частицах $Mg(OH)_2$ пластинчатой формы (рис. 2а) и об агломерации пластинчатых частиц $Mg(OH)_2$ (рис. 2б). Для сформировавшейся фазы магний-железистой шпинели наблюдается достаточно узкое распределение частиц по размерам со средним значением 100 ± 10 нм. При этом размер кристаллитов $MgFe_2O_4$ составил 50-80 нм. т.е. частицы магний-железистой шпинели представляют собой агломераты, состоящие из нескольких кристаллитов $MgFe_2O_4$.

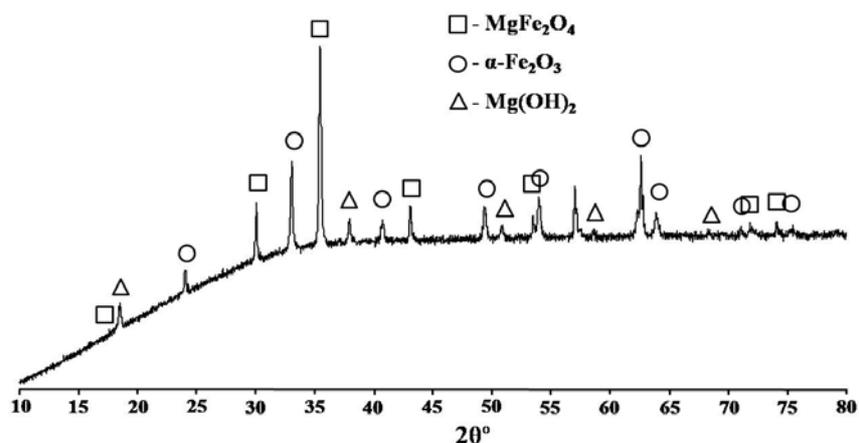


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма гидротермально обработанной смеси порошков гидроксидов магния и железа

На рис. 3 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости $MgFe_2O_4$ -содержащего порошка после охлаждения в нулевом поле и в поле 400 Э. Наличие максимума на кривой ZFC и расхождение кривых ZFC и FC, как показано в работах [2, 5, 9, 15], свидетельствует о суперпарамагнитном состоянии магнитных частиц. Экспериментально температуру блокировки, выше которой частицы переходят в суперпарамагнитное состояние, определяют как точку расхождения кривых FC и ZFC, которая для случая моноразмерных частиц будет совпадать с максимумом на кривой ZFC. В случае дисперсии частиц по размерам, температура максимума на кривой ZFC (температура блокировки — T_b) будет отличаться от температуры, при которой происходит расхождение кривых FC и ZFC (температура необратимости — T_i) [2]. В данной работе значения температур $T_b = 30$ К

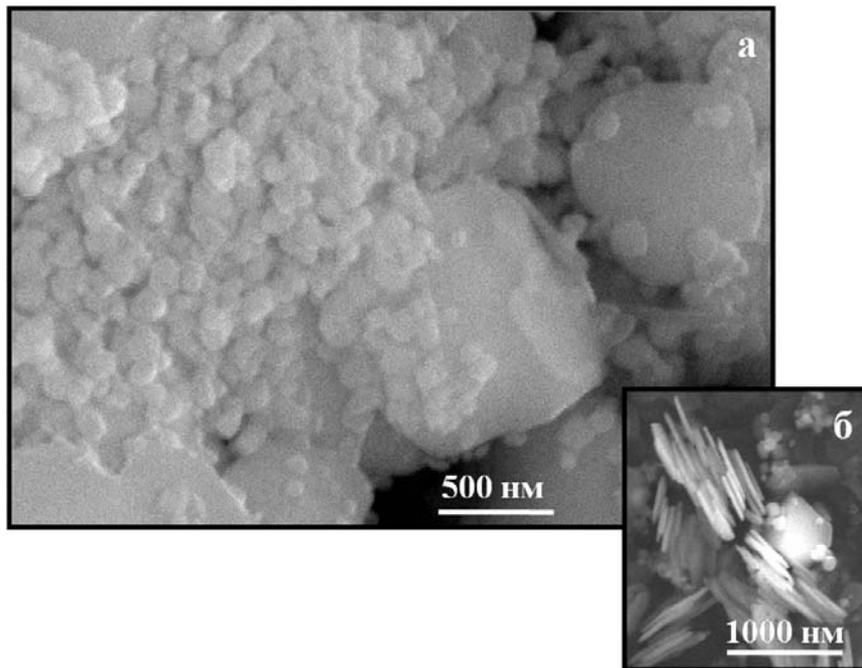


Рис. 2. Микрофотографии гидротермально обработанной смеси порошков гидроксидов магния и железа

и $T_i = 273$ К существенно различаются (рис. 3), что и может быть связано с широким распределением частиц по размерам.

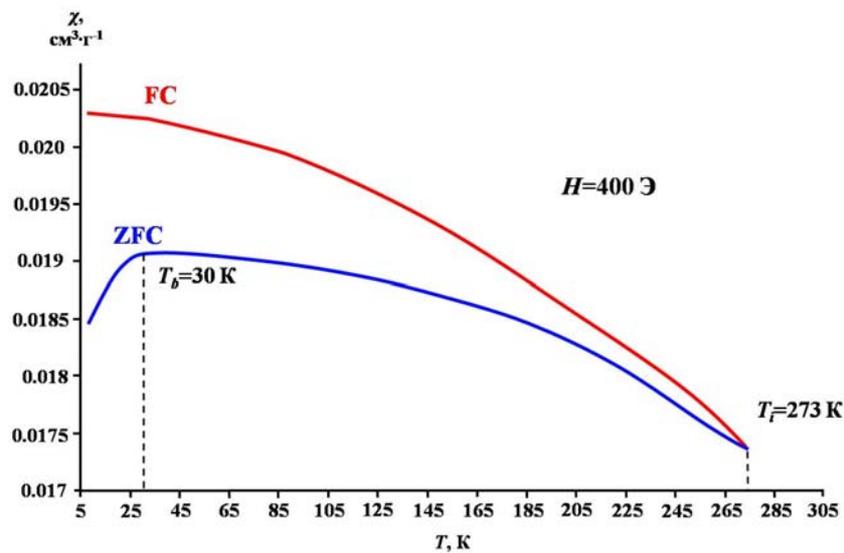


Рис. 3. Графики зависимости магнитной восприимчивости от температуры (FC и ZFC измерения) при напряженности поля 400 Э

Температура блокирования непосредственно связана с размером частиц формулой

$$T_b = \frac{KV}{25k_B}$$

где K — константа магнитной анизотропии, для $MgFe_2O_4$ $K = -1.5 \cdot 10^5$ эрг·см⁻³ [41], V — объем частицы, k_B — константа Больцмана, $k_B = 1.381 \cdot 10^{-16}$ эрг·К⁻¹. Расчет, осуществленный в приближении частиц сферической формы, показал, что определенная средняя температура блокировки $T_b = 30$ К соответствует диаметру частиц около 11 нм. Таким образом, как показано в [2], максимум на кривой ZFC (T_b) можно отождествить с температурой блокировки для частиц наименьшего размера, а T_i с температурой блокировки частиц большего размера. Сделанный вывод подтверждается и характером изменения кривых $M(H)$ исследуемого образца (рис. 4).

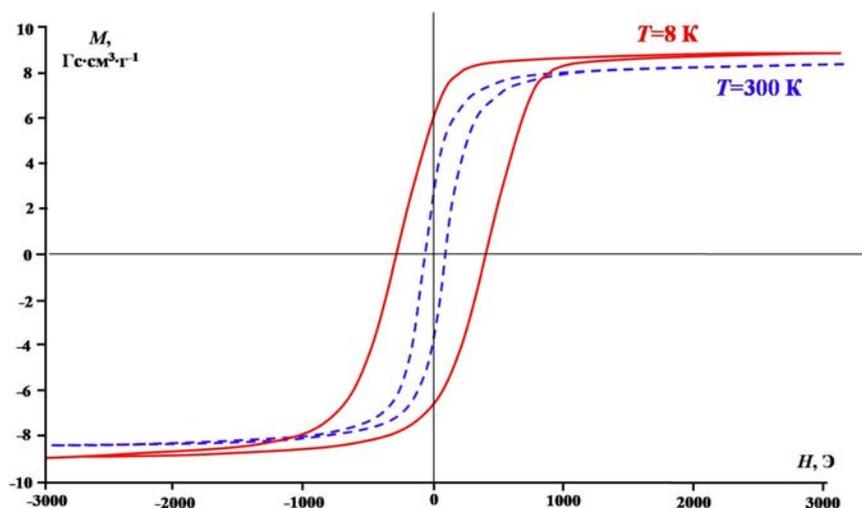


Рис. 4. Графики зависимости намагниченности $MgFe_2O_4$ -содержащего образца от величины напряженности магнитного поля при температурах 8 К и 300 К

Зависимости намагниченности от величины напряженности магнитного поля были измерены при температурах 8 К и 300 К, что соответствует температурам ниже и выше температур блокировки для частиц различного размера (рис. 4). Коэрцитивные силы H_{C} равны 480 Э и 110 Э, намагниченность насыщения — 8.7 Гс·см³·г⁻¹ и 6.8 Гс·см³·г⁻¹ соответственно. Видно, что магнитные характеристики при 8 К больше, чем при 300 К. Кроме того, большие значения коэрцитивной силы при 8 К согласуются с ростом магнитной анизотропии, тем самым препятствуя выравниванию моментов вдоль направления приложенного поля. Магнитное насыщение, согласно представленным на рис. 4 графикам, наступает уже при полях около 1100 Э, что также является подтверждением суперпарамагнитного состояния [2]. Следует отметить наличие петли гистерезиса при $T=300$ К. При данной температуре происходит уменьшение коэрцитивной силы по сравнению со значением при $T=8$ К, но все же она не стремится к 0 (что характерно для суперпарамагнитного состояния). Этот факт также можно объяснить дисперсией частиц по размерам, так как для наиболее крупных частиц температура блокировки при $H=400$ Э, как было показано выше, близка к комнатной. Величина магнитного насыщения для полученного $MgFe_2O_4$ -содержащего образца составляет 8.7 Гс·см³·г⁻¹. Данное значение ниже, чем определенное в работах [7, 11, 12, 14] для наночастиц $MgFe_2O_4$, однако следует учитывать, что полученный порошкообразный образец не является однофазным, и присутствующие дополнительные фазы $Mg(OH)_2$ и $\alpha-Fe_2O_3$ уменьшают удельный вклад магнитных характеристик $MgFe_2O_4$. В таком случае, если учитывать только фазу $MgFe_2O_4$, значения насыщения и удельной магнитной восприимчивости оказываются сопоставимы с аналогичными значениями, полученными для подобных веществ.

4. Заключение

Результаты измерений магнитной восприимчивости и намагниченности гидротермально полученных MgFe_2O_4 -содержащих нанопорошков свидетельствуют, что формирующиеся частицы находятся в суперпарамагнитном состоянии с широким распределением по размерам. Величина намагниченности насыщения для полученного MgFe_2O_4 -содержащего образца составляет $8.7 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-03-31364 мол_а)

Литература

- [1] Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х ч. Ч. 2: Пер. с англ. — М.: Мир, 1988. — 336 с., ил.
- [2] Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. — 2005. — Т.74. — С. 539–574.
- [3] Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J. Application of magnetic nanoparticles in biomedicine // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2003. — V.36. — P. R167–R181.
- [4] Gubin S. P. Magnetic Nanoparticles. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009. — P. 466.
- [5] Ichiyanagi Y., Kubota M., Moritake S., Kanazawa Y., Yamada T., Uehashi T. Magnetic properties of Mg-ferrite nanoparticles // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2007. — V.310. — P. 2378–2380.
- [6] Holec P. et al. Preparation of MgFe_2O_4 nanoparticles by microemulsion method and their characterization // J. Sol-Gel Sci. Technol. — 2009. — V.51. — P. 301–305.
- [7] Chandradass J. et al. Influence of processing methodology on the structural and magnetic behavior of MgFe_2O_4 nanopowders // Journal of Alloys and Compounds. — 2012. — V.517. — P. 164–169.
- [8] Hoque S.M. et al. Study of the bulk magnetic and electrical properties of MgFe_2O_4 synthesis by chemical method // Materials Science and Applications. — 2011. — V.2. — P. 2564–1571.
- [9] Xiang Xu. et al. Porous and superparamagnetic magnesium ferrite film fabricated via a precursor route // Journal of Alloys and Compounds. — 2010. — V.499. — P. 30–34.
- [10] Meng W. et al. Preparation of magnetic material containing MgFe_2O_4 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.
- [11] Sheykhani M. et al. Superparamagnetic magnesium ferrite nanoparticles: a magnetically reusable and clean heterogeneous catalyst // Tetrahedron Letters. — 2012. — V.53. — P. 2959–2964.
- [12] Chandradass J., Jadhav A.H., Kim H. Surfactant modified MgFe_2O_4 nanopowders by reverse micelle processing: Effect of water to surfactant ratio (R) on the particle size and magnetic property // Applied Surface Science. — 2012. — V.258. — P. 3315–3320.
- [13] Zhang H. et al. Synthesis and characterization of a novel nano-scale magnetic solid base catalyst involving a layered double hydroxide supported on a ferrite core // Journal of solid state chemistry. — 2004. — V.177. — P. 772–780.
- [14] Chen Q. et al. Synthesis of superparamagnetic MgFe_2O_4 nanoparticles by coprecipitation // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1999. — V.194. — P. 1–7.
- [15] Gherca D. et al. Synthesis, characterization and magnetic properties of MFe_2O_4 (M=Co, Mg, Mn, Ni) nanoparticles using ricin oil as capping agent // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2012. — V.324. — P.3906–3911.
- [16] Khafagy R.M. Synthesis, characterization, magnetic and electrical properties of the novel conductive and magnetic Polyaniline/ MgFe_2O_4 nanocomposite having the core-shell structure // Journal of Alloys and Compounds. — 2011. — V.509. — P. 9849–9857.
- [17] Gu M. et al. Template synthesis of magnetic one-dimensional nanostructured spinel MFe_2O_4 (M=Ni, Mg, Co) // Material Research Bulletin. — 2009. — V.44. — P. 1422–1427.
- [18] Aono H. et al. Surface study of fine MgFe_2O_4 ferrite powder prepared by chemical methods // Applied Surface Science. — 2008. — V.254. — P. 2319–2324.
- [19] Liu Ya-Li. et al. Simple synthesis of MgFe_2O_4 nanoparticles as gas sensing materials // Sensors and Actuators B. 2005. — V.107. — P. 600–604.

- [20] Xu Q. et al. Preparation of Mg/Fe spinel ferrite nanoparticles from Mg/Fe-LDH microcrystallites under mild conditions // *Solid State Sciences*. — 2009. — V.11. — P. 472–478.
- [21] Da Dalt S. et al. Magnetic and Mössbauer behavior of the nanostructured $MgFe_2O_4$ spinel obtained at low temperature // *Powder Technology*. — 2011. — V.210. — P. 103–108.
- [22] Khot V.M. et al. Formation, microstructure and magnetic properties of nanocrystalline $MgFe_2O_4$ // *Materials Chemistry and Physics*. — 2012. — V.132. — P. 782–787.
- [23] Pradeep A., Priyadharsini P., Chandrasekaran G. Sol–gel route of synthesis of nanoparticles of $MgFe_2O_4$ and XRD, FTIR and VSM study // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2008. — V.320. — P. 2774–2779.
- [24] Huang Y. et al. Synthesis of $MgFe_2O_4$ nanocrystallites under mild conditions // *Materials Chemistry and Physics*. — 2006. — V.97. — P. 394–397.
- [25] Sepelak V. et al. Magnetization enhancement in nanosized $MgFe_2O_4$ prepared by mechanosynthesis // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2007. — V.316. — P. e764–e767.
- [26] Chen D., Zhang Y., Tu C. Preparation of high saturation magnetic $MgFe_2O_4$ nanoparticles by microwave-assisted ball milling // *Materials Letters*. — 2012. — V.82. — P. 10–12.
- [27] Sasaki T. et al. Continuous synthesis of fine $MgFe_2O_4$ nanoparticles by supercritical hydrothermal reaction // *The Journal of Supercritical Fluids*. — 2010. — V.53. — P. 92–94.
- [28] Verma S. et al. Synthesis of nanosized $MgFe_2O_4$ powder by microwave hydrothermal method // *Materials letters*. — 2004. — V.58. — P. 1092–1095.
- [29] Byrappa K., Adschiri T. Hydrothermal technology for nanotechnology // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. — 2007. — V.53. — P. 117–166.
- [30] Галкин А.А., Лунин В.В. Вода в суб- и сверхкритическом состоянии – универсальная среда для осуществления химических реакций // *Успехи химии*. — 2005. — Т.74, №1. — С. 24–40.
- [31] 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.
- [32] Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В. Влияние условий гидротермального синтеза на фазовое состояние и размер ультрадисперсного диоксида циркония // *ЖОХ*. — 1999. — Т.69, Вып. 8. — С. 1265–1269.
- [33] Альмяшева О.В., Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Гусаров В.В. Получение нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях // *Неорганические материалы*. — 2005. — Т. 41, № 5. — С. 1–8.
- [34] Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н., Полеготченкова Ю.В., Повинич В.Ф., Гусаров В.В. Образование нанотрубчатых гидросиликатов системы $Mg_3Si_2O_5(OH)_4-Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ при повышенных температурах и давлениях // *Неорганические материалы*. — 2005. — Т.41, №6. — С. 1–7.
- [35] Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Романов Д.П., Гусаров В.В. Формирование нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных средах различного химического состава // *ЖОХ*. — 2002. — Т.72, №6. — С. 910–914.
- [36] Ванецев А.С., Третьяков Ю.Д. Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов // *Успехи химии*. — 2007. — Т.76, №5. — С. 435–453.
- [37] Зырянов В.В. Механохимический синтез сложных оксидов // *Успехи химии*. — 2008. — Т.77, №2. — С. 107–137.
- [38] 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.
- [39] Комлев А.А., Илхан С. Формирование наночастиц железо-магниевого шпинели при дегидратации соосажденных гидроксидов магния и железа // *Наносистемы: физика, химия, математика*. — 2012. — Т.3, №4. — С. 114–121.
- [40] Sherrer P. *Nachr. Ges. Wissen. Gottingem. Math. – Phys. K1*. 1918. В. 2. S. 98.
- [41] Крупичка С. *Физика ферритов и родственных им магнитных оксидов*. Т 2. Москва: «Мир», 1976. — 504с.

**MAGNETIC CHARACTERISTICS OF MGFE₂O₄-CONTAINING NANPOWDERS
PREPARED BY THE HYDROTHERMAL METHOD**

A.A. Komlev, A.S. Semenova

MgFe₂O₄-containing nanopowders were synthesized by the hydrothermal method. Phase composition and particle size were estimated by XRD analysis and by the electronic microscopy. Magnetic properties measurements showed the formed MgFe₂O₄ nanoparticles are in superparamagnetic state. The saturation magnetization is determined, $M_S = 8.7$ emu/g.

Key words: hydrothermal synthesis, spinel, nanoparticles, magnetic susceptibility, saturation magnetization, superparamagnetism.

A.A. Komlev – Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, Russia, Junior Researcher, brain86@bk.ru

A.S. Semenova – Institute of Solid State Chemistry of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia, Engineer, Semenova@ihim.uran.ru

УДК 541.124

ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФАЗ АУРИВИЛЛИУСА СИСТЕМЫ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{--BiFeO}_3$

Н. А. Ломанова¹, В. В. Гусаров^{1,2}

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

natus@hotmail.ru, victor.v.gusarov@gmail.com

PACS 61.66.Fn

Проведен анализ влияния толщины перовскитоподобных блоков фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ на их электрофизические свойства. Показано изменение характера проводимости фаз Ауривиллиуса при достижении определенных значений толщины перовскитоподобного блока, при которых происходит резкое уменьшение их устойчивости.

Ключевые слова: оксиды, фазы Ауривиллиуса, наноразмерные перовскитоподобные слои, электрические свойства, импедансная спектроскопия.

1. Введение

Большой интерес исследователей к перовскитоподобным соединениям системы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{--BiFeO}_3$ с общей формулой $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$, обладающих слоистой структурой типа фаз Ауривиллиуса, связан с наличием у них перспективных для практического применения сегнетоэлектрических, полупроводниковых, магнитных, каталитических свойств [1–7]. Строение таких соединений может рассматриваться как композиция сросшихся флюоритоподобных слоев $\{(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}\}_\infty$ и перовскитоподобных блоков $\{(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}\}_\infty$, где величина m — число октаэдрических слоев в перовскитоподобном блоке, может принимать целые или дробные значения (рис. 1). Дробные значения m соответствуют структурам, в которых чередуются перовскитоподобные блоки толщиной $h_i(m_i)$ с различным числом m_i октаэдрических слоев в блоке ($i = 1 \dots k$, где k — число перовскитоподобных блоков в структуре различной толщины). Таким образом, в элементарной ячейке соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ чередуются флюоритоподобные слои $\{(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}\}_\infty$, имеющие толщину $f \approx 4,08 \text{ \AA}$ [8] и ширину $a_f = 3,80 \text{ \AA}$ [9], и перовскитоподобные блоки $\{(\text{Bi}_{m-1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+1})^{2-}\}_\infty$ со средней толщиной $h = \sum_{i=1}^k v_i \cdot h_i / \sum_{i=1}^k v_i$ (v_i — число перовскитоподобных блоков, состоящих из m_i октаэдрических слоев), и средним значением числа октаэдрических слоев в перовскитоподобном блоке $m = \sum_{i=1}^k v_i \cdot m_i / \sum_{i=1}^k v_i$ (рис. 1), а также со средним значением ширины a_p , которое может быть оценено на основании эмпирического соотношения идеализированного перовскитоподобного блока $\{(\text{A}_2\text{B}_3\text{O}_{12})^{2-}\}$ [9]

$$a_p = 1,33r_B + 0,60r_A + 2,36\text{\AA}, \quad (1)$$

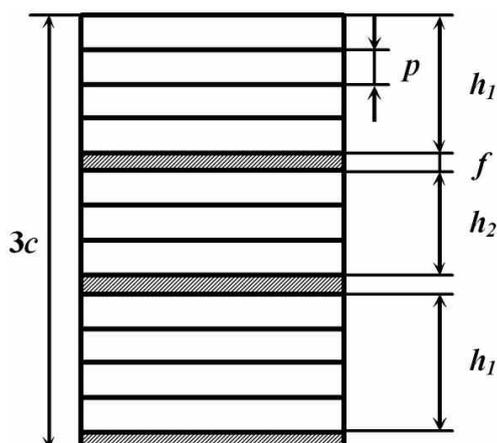


РИС. 1. Схема расположения слоев в структуре соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ ($m = 3, 67$)

где r_B — ионный радиус октаэдрически координированного катиона В, r_A — ионный радиус 8-координированного катиона А, значения ионных радиусов здесь и далее принимаются по системе ионных радиусов Шэннона и Прюита [10].

Близость значений параметров a_p и a_f свидетельствует, как было показано в работах [11–13], о возможности существования и устойчивости соединений со структурой фаз Ауривиллиуса соответствующего состава.

Значения r_b определяется в соответствии с правилом Вегарда согласно выражению

$$r_B = r(\text{Fe}^{3+}(\text{VI})) \cdot \frac{m-3}{m} + r(\text{Ti}^{4+}(\text{VI})) \cdot \frac{3}{m}, \quad (2)$$

где $r(\text{Fe}^{3+}(\text{VI}))$ — ионный радиус Fe^{3+} в октаэдрическом координационном окружении в низкоспиновом, в соответствии с данными [13], состоянии; $r(\text{Ti}^{4+}(\text{VI}))$ — ионный радиус Ti^{4+} в октаэдрическом координационном окружении.

Следует отметить, что расчеты, проведенные на основании выражения (1), для перовскитоподобного блока $\{(\text{Bi}_{m-1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+1})^{2-}\}_\infty$, при значениях r_b , определяемых по выражению (2) показывают, что с увеличением числа слоев m разница между значениями a_p и a_f уменьшается (рис. 2). В соответствии с данными работы [9] это должно свидетельствовать об увеличении устойчивости фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с ростом m . Вместе с тем, как было показано в работах [3, 4, 8, 14–17], с увеличением значения m устойчивость соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ понижается и при $m > 9$ эти соединения не существуют. Таким образом, различие в значениях ширины перовскитоподобного и флюоритоподобного блоков (a_p и a_f), рассчитанные по выражениям (1) и (2), в общем случае не может служить критерием устойчивости фаз Ауривиллиуса. Другие чисто геометрические критерии, такие как фактор толерантности перовскитоподобного блока [4, 16], или как разница в площадях поверхностей элементарной ячейки фазы Ауривиллиуса, перпендикулярной оси c , и соответствующей грани перовскитоподобного BiFeO_3 [8, 18], как показывают результаты экспериментальных исследований [15–17], также не позволяют дать адекватной оценки максимального числа перовскитоподобных слоев в структуре соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$.

Вместе с тем, в работах [16, 17] на основании данных мёссбауэровских исследований фаз Ауривиллиуса был сделан вывод о влиянии распределения разнозаряженных ионов по объему перовскитоподобных блоков на устойчивость фаз Ауривиллиуса. Полученные

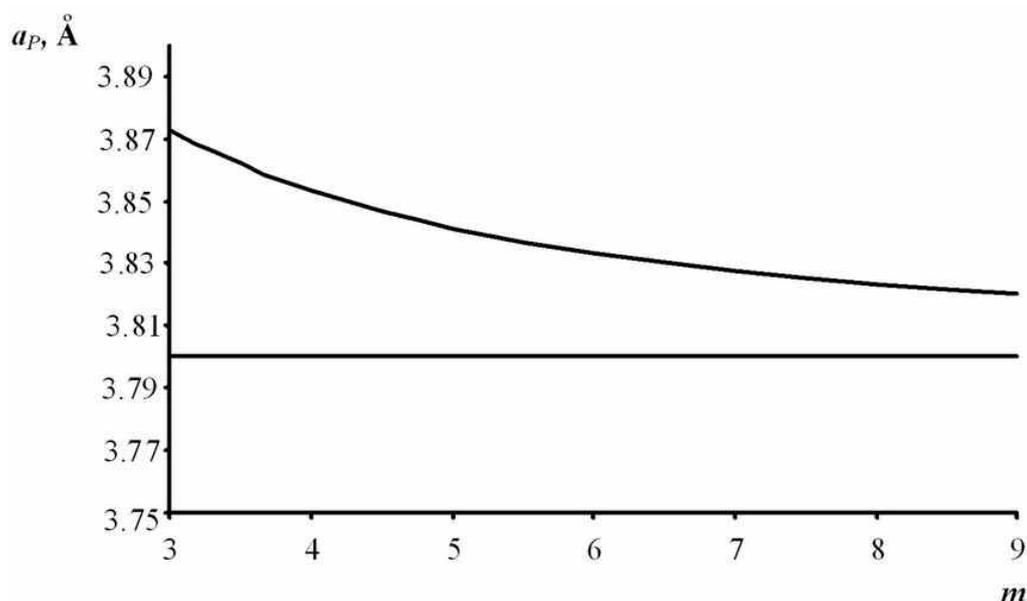


РИС. 2. Зависимость ширины перовскитоподобного блока a_P от числа перовскитоподобных слоев m

в этих работах результаты позволяют предположить, что фактором, определяющим устойчивость соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$, является взаимодействие электрически заряженных флюоритоподобных $\{(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}\}_\infty$ и перовскитоподобных $\{(\text{Bi}_{m-1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+1})^{2-}\}_\infty$ слоев. В этом случае изменение распределения заряда внутри перовскитоподобного блока с ростом m , особенно при наноразмерной толщине h блока, должно решающим образом сказаться на устойчивости фаз Ауривиллиуса.

Таким образом, в связи с тем, что изменение распределения заряда по структуре соединений должно выражаться в изменении их электрофизических свойств, то представляет интерес проведение систематического исследования материалов на основе соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ методом импедансной спектроскопии и поиск корреляций между изменениями в структуре, устойчивостью и электрофизическими характеристиками фаз Ауривиллиуса в зависимости от толщины перовскитоподобного блока.

2. Экспериментальная часть

Образцы соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ синтезировались методом твердофазных химических реакций из оксида висмута квалификации «ч», оксида железа (III) квалификации «чда» и оксида титана (IV) квалификации «ОСЧ».

Измельчение и смешение исходной смеси проводилось в халцедоновой вибротельнице в течении 2 ч. После этого образцы отпрессовывали в таблетки и обжигали на воздухе в печи Nabertherm (Германия). Условия синтеза соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ приведены в работах [8, 18].

Фазовое состояние образцов определяли методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Кроме этого, фазовое состояние образцов и элементный состав фаз определяли по данным сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа (микроскоп CamScan MV2300 с микрозондовой приставкой Oxford Link).

Для импедансного измерения использовались керамические образцы, представляющие собой таблетку диаметром 7 мм и толщиной 2–3 мм с нанесенными на торцевую

часть платиновыми электродами. Образец помещался в двухконтактную ячейку, нагреваемую с пошаговым увеличением температуры в диапазоне 23–600 °С. Нагрев осуществлялся с помощью трубчатой печи марки «Снол» (Латвия). Измерения проводились при помощи комплексного измерителя иммитанса (RCL-метр Fluke PM6063). Экспериментально измерялось полное комплексное сопротивление (импеданс) $\bar{Z} = Z' + iZ''$ (Z' – действительная, Z'' – мнимая составляющие вектора импеданса), позволяющее определить электропроводящие свойства непосредственно в объеме зерна, в диапазоне частот 10 кГц–1 МГц.

3. Результаты и их обсуждение

Данные рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа показали, что образцы соединений $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ являются однофазными и соответствуют заданной стехиометрии.

Температурные зависимости удельной электропроводности $\sigma_{ac}(1/T)$ некоторых соединений $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ на частоте переменного тока 500 кГц показаны на рис. 3. Зависимость $\sigma_{ac}(1/T)$ скачкообразно изменяется при температурах около 400 °С и в каждом из указанных температурных интервалов хорошо описывается законом Аррениуса, что свидетельствует о различии механизмов электропроводности образцов соединений $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ в области низких и высоких температур. Подобный характер температурной зависимости электропроводности характерен для многих перовскитов (см, например, [19]). Величина удельной электропроводности постепенно увеличивается по мере увеличения содержания ViFeO_3 в структуре соединений $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ и составляет порядка 0,05–0,10 См/м при температуре 600 °С и частоте 500 кГц.

По наклону прямых участков на зависимости $\sigma_{ac}(1/T)$ в диапазоне температур 400–620 °С, соответствующей диапазону собственной проводимости, была определена энергия

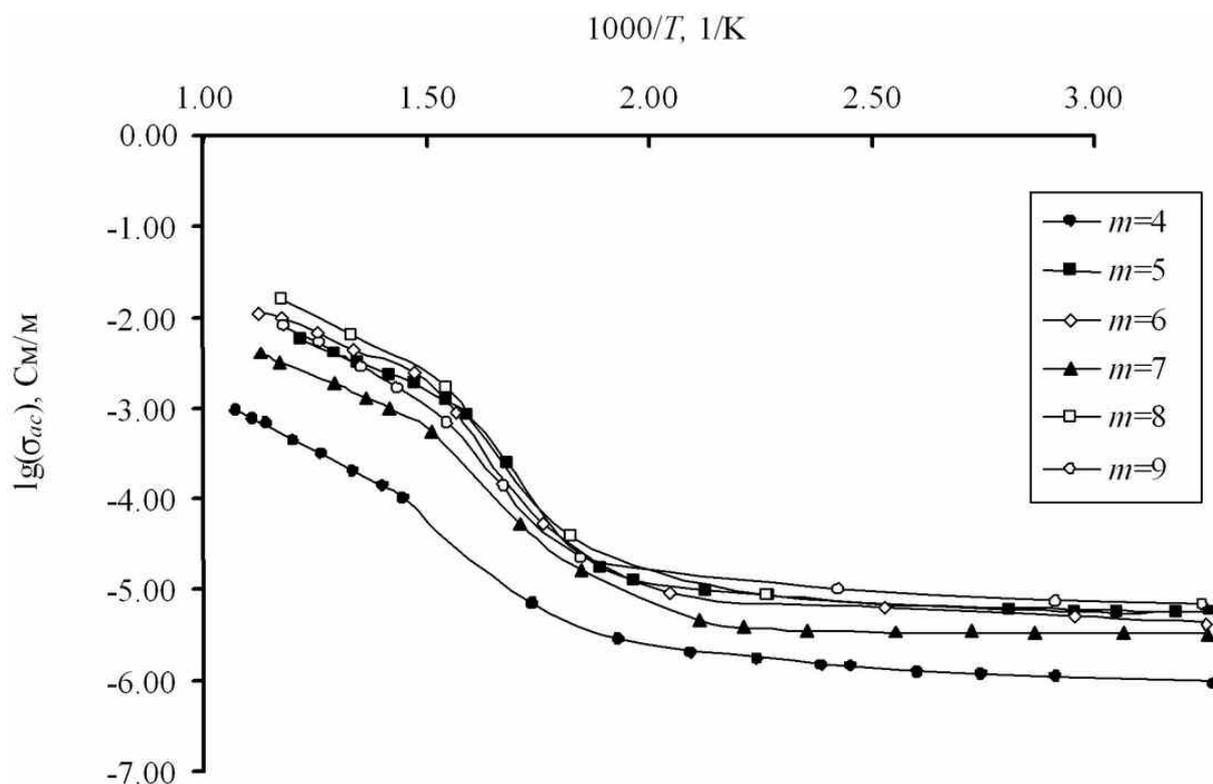


РИС. 3. Температурная зависимость электропроводности соединений $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$

ТАБЛИЦА 1. Энергия активации проводимости

Соединение	m	E_g , эВ**)	E_g , эВ лит. данные	E_{ac} , эВ*)				E , эВ лит. данные
				1000 кГц	500 кГц	100 кГц	10 кГц	
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	3	1,87	–	0,85	0,90	0,90	0,92	0,61–1,02 [24]
$\text{Bi}_9\text{Ti}_6\text{FeO}_{27}$	3,5	1,15	–	0,70	0,72	0,75	0,8	–
$\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	4	0,89	–	0,43	0,44	0,45	0,46	–
$\text{Bi}_{11}\text{Fe}_3\text{Ti}_6\text{O}_{33}$	4,5	0,77	–	0,38	0,40	0,40	0,42	–
$\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$	5	0,63	0,94 [20]	0,35	0,36	0,38	0,40	0,61 [20]
$\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$	5,5	0,74	–	0,32	0,33	0,35	0,40	–
$\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$	6	0,87	–	0,50	0,52	0,53	0,65	–
$\text{Bi}_{15}\text{Fe}_7\text{Ti}_6\text{O}_{45}$	6,5	0,65	–	0,41	0,41	0,44	0,50	–
$\text{Bi}_8\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$	7	0,82	–	0,36	0,43	0,44	0,45	0,94 [6]
$\text{Bi}_9\text{Fe}_5\text{Ti}_3\text{O}_{27}$	8	0,63	–	0,45	0,46	0,5	0,54	–
$\text{Bi}_{10}\text{Fe}_6\text{Ti}_3\text{O}_{30}$	9	0,79	–	0,34	0,38	0,55	0,58	–
BiFeO_3 ***)	?	–	0,84 [23]	–	–	–	–	0,89 [23]

Примечание: *) E_{ac} — общая энергия активации переноса носителей зарядов, определенная по наклону $\lg \sigma_{ac}(1/T)$ (см. рис. 4); **) E_g — энергия активации переноса носителей зарядов в объеме зерна, определенная по наклону $\tau_b(1/T)$ (τ_b определена по максимуму кривых $Z''(f)$, рис. 2); ***) E и E_g для тонких пленок BiFeO_3 .

активации общей проводимости E_{ac} носителей заряда на переменном токе (см. табл. 1). Энергия активации E_{ac} в области собственной проводимости слабо зависит от числа перовскитоподобных слоев в структуре и слабо зависит от частоты (см. табл. 1).

На характер кривых $\sigma_{ac}(1/T)$ и общую электропроводность оказывают влияние микроструктурные характеристики полученных материалов (пористость, размер кристаллитов, структура межзеренной (2-мерной неавтономной) фазы и т.д.), полученные в процессе различных режимов термообработки при синтезе. Поэтому более информативными характеристиками электропроводящих свойств фаз Ауривиллиуса являются данные, отвечающие свойствам кристаллитов.

На рис. 4 показан типичный годограф импеданса фаз Ауривиллиуса, характеризующий частотный отклик системы при различных температурах, на примере соединения $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ ($m = 6$) при температурах 350 и 375°C. Форма траектории вектора \bar{Z} на комплексной плоскости (Z'' , Z') может быть представлена в виде двух полуокружностей в областях высоких и низких частот с центрами на оси абсцисс, позволяющих разделить частотный отклик в объеме зерна (область высоких частот) и на границах зерен (область низких частот) [21], каждая из которых описывается эквивалентной параллельной RC-схемой замещения (см. рис. 4).

Комплексный спектр импеданса поликристаллического материала, частотный отклик которого характеризует процессы релаксации внутри и на границе зерен с различными временами релаксации τ , может быть описан как сумма выражений Коула–Коула [22]:

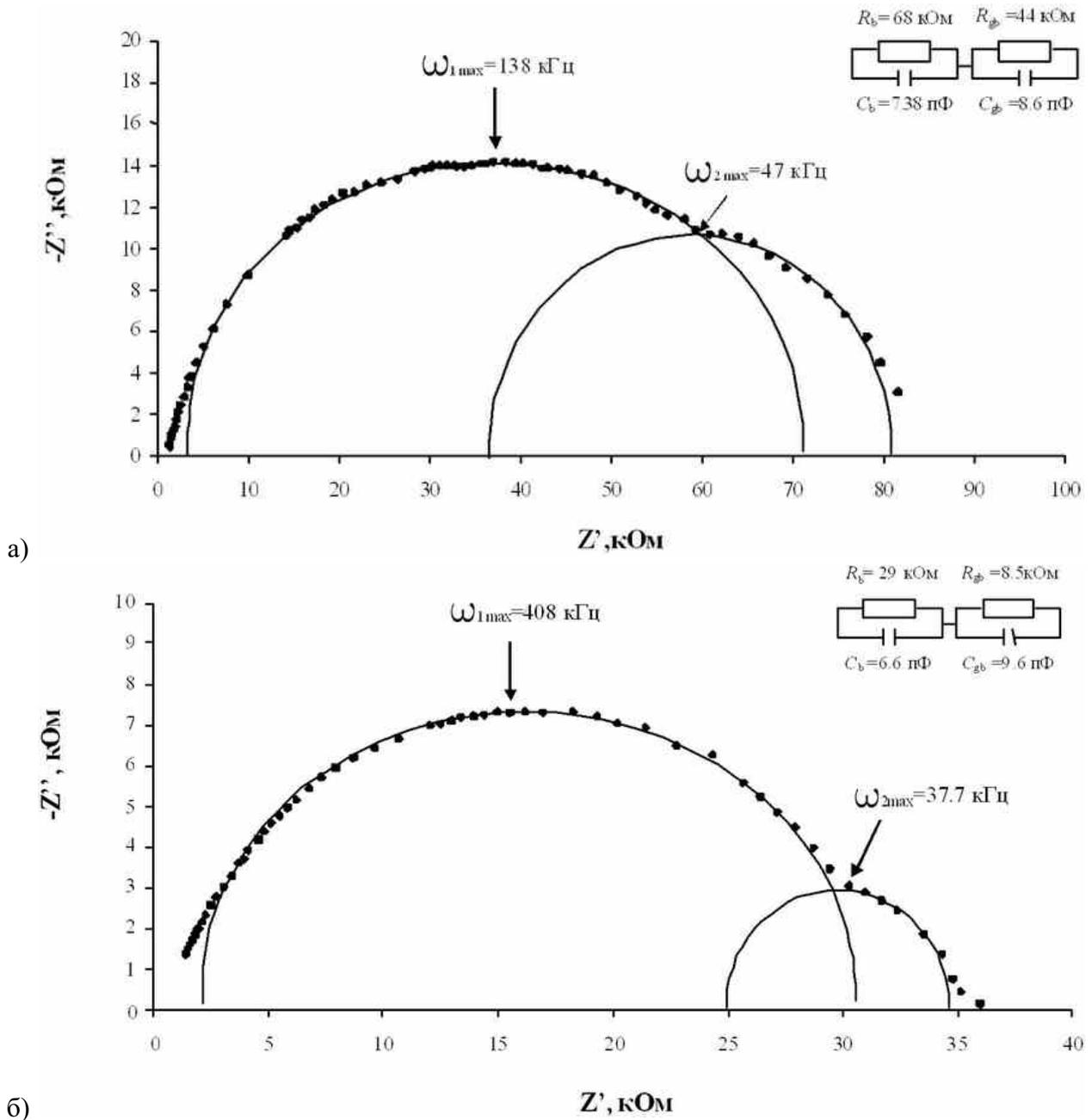


РИС. 4. Годограф импеданса соединения $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ ($m=6$) при температурах 350 (а) и 375 °С (б)

$$\bar{Z}(\omega) = \frac{R_b}{1 + (i\omega R_b C_b)^2} + \frac{R_{gb}}{1 + (i\omega R_{gb} C_{gb})^2},$$

где $R_b \cdot C_b = \tau_b$, $R_{gb} \cdot C_{gb} = \tau_{gb}$ — время релаксации носителей заряда в объеме и на границах зерен. Частота релаксации (ω_{max}), определяемая по максимуму на зависимостях $\bar{Z}(\omega)$, увеличивается с повышением температуры. Для соединения $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ значения $R_{b,gb}$, $C_{b,gb}$ приведены непосредственно на эквивалентной схеме.

На рис. 5 приведены частотные зависимости действительной части импеданса $Z'(f)$ некоторых соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ при различных температурах, характеризующие единичный процесс релаксации в системе, при котором величина σ_{ac} увеличивается с повышением температуры и частоты переменного тока.

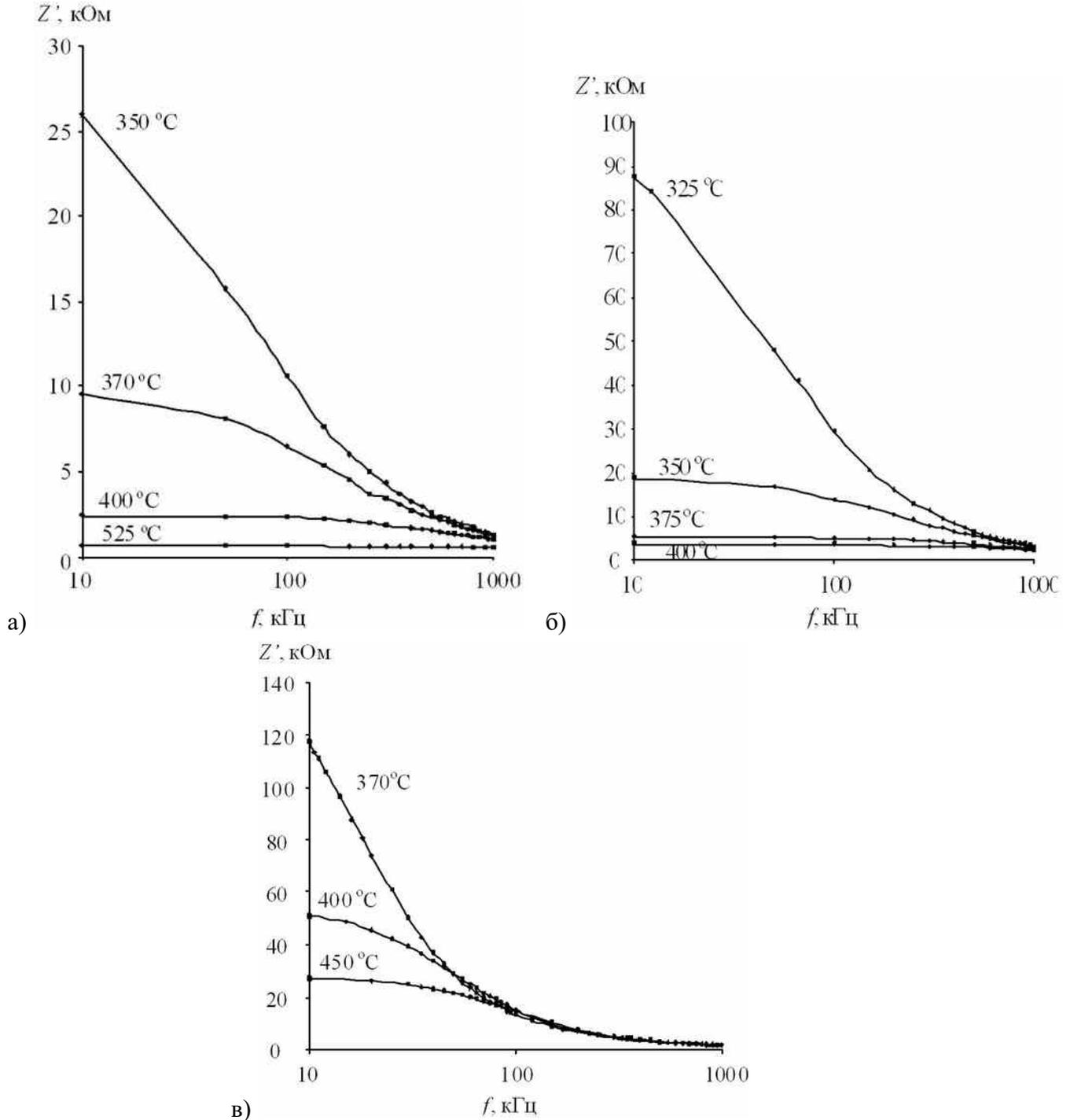


РИС. 5. Зависимость действительной части импеданса Z' соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ от частоты переменного тока f : а — $\text{Bi}_{11}\text{Fe}_3\text{Ti}_6\text{O}_{33}$ ($m = 4, 5$); б — $\text{Bi}_{15}\text{Fe}_7\text{Ti}_6\text{O}_{45}$ ($m = 6, 5$); в — $\text{Bi}_{10}\text{Fe}_6\text{Ti}_3\text{O}_{30}$ ($m = 9$).

При определенной частоте, на которой происходит высвобождение объемного заряда, кривые $Z'(f)$ сливаются независимо от температуры. Эта частота понижается с увеличением числа перовскитоподобных слоев в структуре m , т.е. с увеличением содержания BiFeO_3 в системе. Для фаз Ауривиллиуса с $m < 5$ эта частота находится за пределами измерений (> 1000 кГц). Для соединений с $5 < m < 7$ эта частота имеет порядок 1000 кГц, для соединений с $8 < m < 9$ — около 100 кГц. Таким образом, электропроводящие свойства образцов соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ зависят от толщины перовскитоподобного слоя $h(m)$ и коррелируют с данными по термической устойчивости данных соединений.

На рис. 6 приведена частотная зависимость мнимой части импеданса $Z''(f)$ некоторых соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ при различных температурах, характеризующая процесс релаксации в объеме кристаллита. Для фаз Ауривиллиуса с $m < 4$ максимум кривой $Z''(f)$ в данном частотном диапазоне находится при температурах выше 575 °С, а при более низких температурах — за пределами измерений. Для соединений с $5 \leq m \leq 7$ максимум кривой $Z''(f)$ находится при температурах выше 300 °С, для $8 \leq m \leq 9$ — при температурах выше 370 °С. При увеличении температуры максимумы кривых $Z''(f)$ смещаются в высокочастотную область, что указывает на зависимость объемных зарядов от температуры и частоты. При этом, время релаксации диэлектрической поляризации в объеме кристаллита

$$\tau_b = 1 / (2\pi f_r),$$

где f_r — частота релаксации, определяемая по максимуму кривых $Z''(f)$, уменьшается при повышении температуры, что указывает на увеличение потерь в образце.

Зависимость энергии активации собственной (объемной) проводимости E_g , определенной исходя из соотношения Аррениуса

$$\tau_b = \tau_0 \exp(E_g / (kT)),$$

где τ_b — время релаксации в объеме зерна, определенная по максимуму кривых $Z''(f)$, от числа перовскитоподобных слоев m приведена на рис. 7. Величина E_g соответствует энергии активации полярона, что коррелирует с данными работы [20], табл. 1. Анализ величин энергии активации полной электропроводности и электропроводности в объеме зерна показывает, что так как значение E_g , характеризующие диэлектрическое поведение объемного заряда, существенно больше величины E_{ac} , полная электропроводность σ_{ac} соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ определяется электропроводностью границ зерен. При повышении температуры увеличивается количество заряженных частиц на границах зерен, которые обусловлены наличием кислородных вакансий, появившихся при термообработке в процессе синтеза материала.

Анализируя зависимость $E_g(m)$, следует отметить, что при $m < 5$ значения $E_g(m)$ постепенно понижаются и при $m > 5$ практически не зависят от числа перовскитоподобных слоев в структуре. На основании этого можно предположить, что при значениях $m > 5$ ($h > 2$ нм) распределение электрического заряда во всех соединениях $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ будет иметь близкий характер. Косвенным подтверждением влияния на электрофизические свойства фаз Ауривиллиуса увеличения содержания BiFeO_3 может служить возникновение присущего ему максимума на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости у всех соединений с $m > 5$ [23,24], а также тот факт, что величина E_g приблизительно соответствует энергии активации проводимости тонких пленок BiFeO_3 , которая, по данным работы [25], составляет около 0,84 эВ (см. табл. 1).

В то же время изменения электропроводящих свойств в объеме образцов соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ коррелируют с данными мёссбауэровской спектроскопии [16,17],

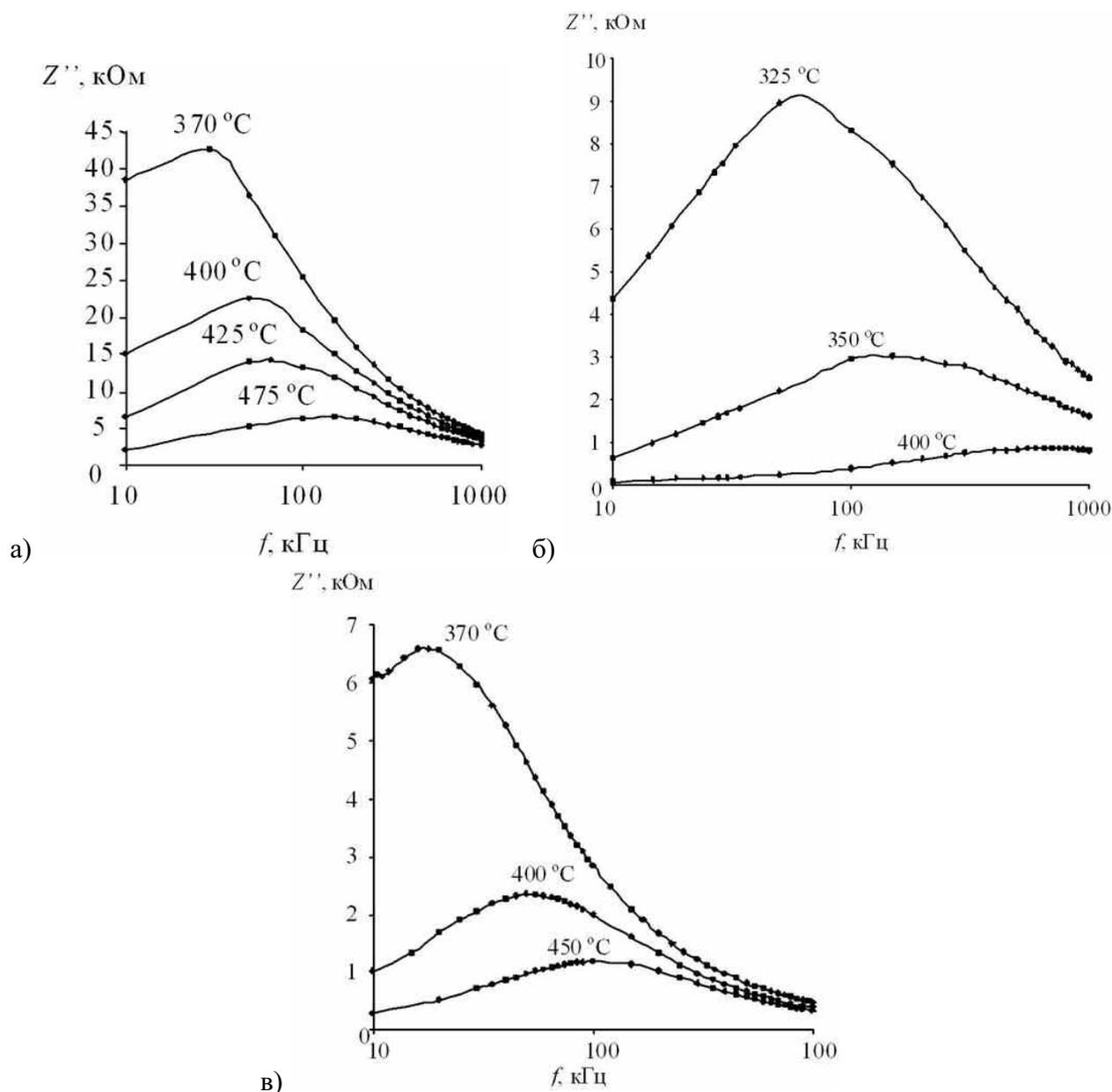


РИС. 6. Зависимость мнимой части импеданса Z'' соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ от частоты переменного тока f : а — $\text{Bi}_9\text{Ti}_6\text{FeO}_{27}$ ($m = 3, 5$); б — $\text{Bi}_{11}\text{Fe}_3\text{Ti}_6\text{O}_{33}$ ($m = 4, 5$); в — $\text{Bi}_{10}\text{Fe}_6\text{Ti}_3\text{O}_{30}$ ($m = 9$).

свидетельствующими о резком изменении эффективного заряда ионов Fe^{3+} и симметрии их ближайшего окружения при $m \approx 5$, а также о перераспределении ионов Fe^{3+} в перовскитоподобном блоке, которое, по данным этих работ, при $m \approx 8$ становится близким к неупорядоченному, а его эффективный заряд по перовскитоподобному блоку выравнивается. В совокупности с данными по электропроводящим свойствам соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$, а также с данными о понижении термической устойчивости соединений при $m \approx 5$ и $m \approx 8$ [8], это может свидетельствовать о скачкообразном ослаблении связи между флюоритоподобным слоем и перовскитоподобным блоком в фазах Ауривиллиуса при значениях $m \approx 5$ и $m \approx 8$, при которых перовскитоподобный блок фактически начинает проявлять электрофизические свойства, близкие к свойствам BiFeO_3 .

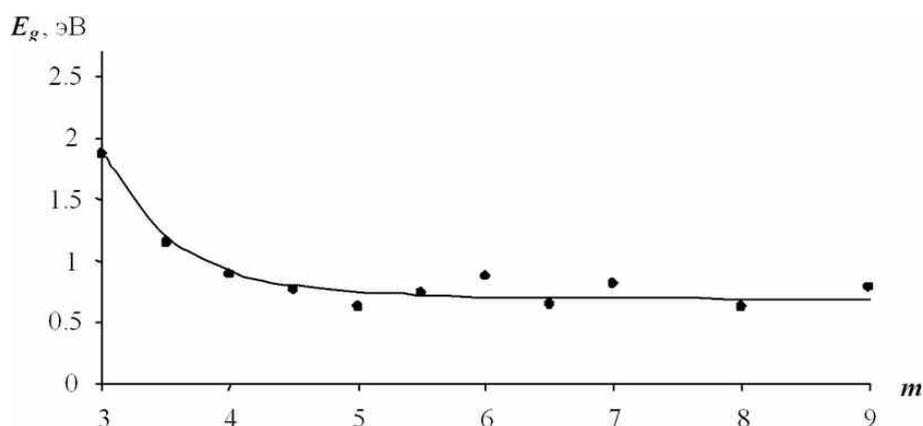


РИС. 7. Зависимость энергии активации проводимости в объеме зерна E_g от числа перовскитоподобных слоев m

4. Заключение

Проведенный анализ влияния толщины перовскитоподобных блоков фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ на их электрофизические свойства показал, что при значениях $m \approx 5$ ($h \approx 2$ нм) и $m \approx 8$ ($h \approx 3,5$ нм) происходят резкие изменения электрофизических свойств в объеме зерна. Эти изменения в электрофизических параметрах коррелируют по значениям $m(h)$ с данными о перераспределении ионов Fe^{3+} и Ti^{4+} в перовскитоподобном блоке и понижении термической устойчивости рассматриваемых соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-08-31453 мол_а) и Министерства образования и науки РФ (Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», ГК № 16.516.11.6073).

Литература

- [1] Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И. Новая группа сегнетоэлектриков (со слоистой структурой) I // Физика твердого тела. — 1959. — Т. 1, № 1. — С. 169–170.
- [2] Scott J. F. Nanoferroelectrics: statics and dynamics // J. Phys.: Condens. Matter. — 2006. — V. 18. — P. 361–386.
- [3] Rao C.N.R., Raveau B. Transition Metal Oxides: Structure, Properties and Synthesis of Ceramic Oxides. — York: Wiley-VCH, 1998. — P. 74–75.
- [4] Исупов В. А. Температуры Кюри слоистых сегнетоэлектриков типа $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{M}_m\text{O}_{3m+3}$ // Неорган. матер. — 1997. — Т. 33, № 9. — С. 1106–1110.
- [5] Srinivas A., Kumar M., Suryanarayana S.V., Bhimasankaram T. Investigation of dielectric and magnetic nature of $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ // Mater. Res. Bull. — 1999. — V. 34, No. 6. — P. 989–996.
- [6] Srinivas A., Kima Dong-Wan, Honga Kug Sun, Suryanarayana S.V. Study of magnetic and magnetoelectric measurements in bismuth iron titanate ceramic — $\text{Bi}_8\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$ // Mater. Res. Bull. — 2004. — V. 39. — P. 55–61.
- [7] Jang J.S., Yoon S.S., Borse P.H. et al. Synthesis and characterization of aurivillius phase $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ layered perovskite for visible light photocatalysis // J. Cer. Soc. of Japan. — 2009. — V. 117, No. 11. — P. 1268–1272.
- [8] Ломанова Н.А., Морозов М.И., Уголков В.Л., Гусаров В.В. Свойства фаз Ауривиллиуса в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – BiFeO_3 // Неорган. матер. — 2006. — Т. 42, № 2. — С. 189–195.
- [9] Newnham R.E., Wolfe R.W., Dorrain J.F. Structural basis of ferroelectricity in the bismuth titanate family // Mater. Res. Bull. — 1971. V. 6. — P. 1029–1039.
- [10] Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // Acta crystallogr. B. — 1969. — V. 25, No. 6. — P. 928–929.

- [11] Lundberg M., Hutchison L.J., Smith D. The structure of $\text{Bi}_{15}\text{Ti}_9\text{Fe}_{11}\text{O}_{57}$ and related compounds derived by high-resolution electron microscopy // *J. Sol. St. Chem.* — 1989. — V. 80. — P. 178–188.
- [12] Hyatt N.C., Hriljac J.A., Comyn T.P. Cation disorder in $\text{Bi}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Aurivillius phases (Ln=La, Pr, Nd and Sm) // *Mater. Res. Bull.* — 2003. — V. 38. — P. 837–846.
- [13] Hervoches C.H., Lightfoot P. A variable-temperature powder neutron diffraction study of ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ // *Chem. Mater.* — 1999. — V. 11. — P. 3359–3364.
- [14] Ломанова Н.А., Гусаров В.В. Фазовые состояния в разрезе BiFeO_3 – $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ системы Bi_2O_3 – TiO_2 – Fe_2O_3 // *Журн. неорганической химии.* — 2011. — Т. 56, № 4. — С. 661–665
- [15] Ломанова Н.А., Гусаров В.В. О предельной толщине перовскитоподобного блока в фазах Ауривиллиуса в системе Bi_2O_3 – Fe_2O_3 – TiO_2 // *Наносистемы: физика, химия, математика.* — 2011. — Т. 2, № 3. — С. 93–101.
- [16] Lomanova N.A., Semenov V.G., Panchuk V.V., Gusarov V.V. Structural changes in the homologous series of the Aurivillius phases $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_n - 3\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ // *J. Alloys and Compounds.* — 2012. — V. 528. — P. 103–108.
- [17] Ломанова Н.А., Семенов В.Г., Панчук В.В., Гусаров В.В. Структурные особенности и устойчивость фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_n - 3\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ // *Докл. Академии Наук.* — 2012. — Т. 447, № 6. — С. 641–643.
- [18] Морозов М.И., Гусаров В.В. Синтез соединений типа $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{M}_m\text{O}_{3m+3}$ в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{BiFeO}_3$ // *Неорганический материал.* — 2002. — Т. 38, № 7. — С. 867–874.
- [19] Олехнович Н.М., Мороз И.И., и др. Температурная импеданс-спектроскопия твердых растворов $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3 - x\text{LaMg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ // *Физика твердого тела.* — 2008. — Т. 50, № 3. — С. 472–478.
- [20] Srinivas K., Sarah P., Suryanarayana S.V. Impedance spectroscopy study of polycrystalline $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ // *Bull. Mater. Sci.* — 2003. — V. 26, No. 2. — P. 247–253.
- [21] Macdonald J.R. Impedance spectroscopy. — New York, 1987.
- [22] Cole K. S., Cole R. H. Dispersion and absorption in dielectrics // *J. Chem. Phys.* — 1941. — V. 9, No. 4. — P. 341–351.
- [23] Амиров А.А., Батдалов А.Б., и др. Особенности тепловых, магнитных и диэлектрических свойств мультиферроиков BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ // *Физика твердого тела.* — 2009. — Т. 51, № 6. — С. 1123–1126.
- [24] Ломанова Н.А., Гусаров В.В. Электрофизические свойства слоистых перовскитоподобных соединений в системе Bi_2O_3 – Fe_2O_3 – TiO_2 // *Неорганический материал.* — 2011. — Т. 47, № 4. — С. 477–482.
- [25] Wu J., Wang J. Multiferroic behavior and electrical conduction of BiFeO_3 thin film deposited on quartz substrate // *J. Alloys and Compounds.* — 2010. — V. 507. — P. L4–L7.

**IMPEDANCE SPECTROSCOPY OF POLYCRYSTALLINE MATERIALS
BASED ON THE AURIVILLIUS PHASE SYSTEM $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - BiFeO_3**

N.A. Lomanova, V.V. Gusarov

The thickness effect of perovskite-like blocks Aurivillius phases $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ on their electrical properties were investigated. It is shown that there exists the change in the conductivity of the Aurivillius phases for certain thicknesses of perovskite-like blocks, which correspond to a sharp decrease in their stability.

Key words: oxides; the Aurivillius phases; nanosized perovskite-like layers; electrical properties; impedance spectroscopy.

N.A. Lomanova – Ioffe Physical Technical Institute, Saint Petersburg, Russia, researcher, natus@hotmail.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

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И СОПРОВОЖДАЮЩИХ ЕГО ЦВЕТОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

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

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

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

В работе исследован метод химического синтеза коллоидного золота, предложены оригинальные зависимости среднего объёма частиц от их концентрации в растворе. Была исследована стабильность получившегося коллоидного золота — измерены спектры пропускания и поглощения. Также были проведены сравнения размеров частиц, измеренных на наносайзере и сканирующем электронном микроскопе.

Ключевые слова: Коллоидное золото, поверхностный плазмонный резонанс, зависимость концентрации от объёма, химический синтез, метод Френса.

1. Введение

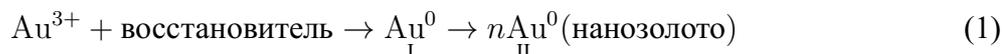
Нанотехнология — это качественный скачок от работы с веществом к манипуляции отдельными атомами: в наноразмерном состоянии изменяются многие механические, термодинамические, магнитные и электрические характеристики. Наночастицы золота, в отличие от объёмного золота, обладают каталитическими, ферромагнитными, настраиваемыми оптическими свойствами, способностью к самосборке. Они хорошо поглощают и рассеивают свет, нетоксичны, химически стабильны, биосовместимы. Их интенсивная окраска используется для детектирования, визуализации и количественного определения биомедицинских объектов [1–6]. Золотые наночастицы перспективны для создания целого спектра приборов — от средств диагностики до различных сенсоров, волоконной оптики и компьютерных наносхем [7, 8].

Данная работа посвящена исследованию химического синтеза наночастиц золота.

2. Объект исследования

2.1. Синтез наночастиц золота

Для химического синтеза наночастиц золота «мокрым способом» преимущественно применяют реакцию окисления-восстановления:

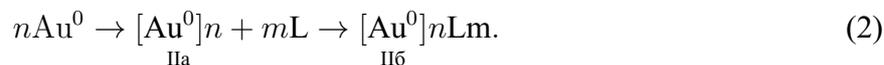


Этап I в этой реакции соответствует элементарному акту окисления-восстановления. Обычно в качестве исходного вещества используют тетрахлорауровую кислоту — $\text{HAuCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Восстановителями могут быть самые разнообразные реагенты: водород и водородсодержащие соединения (например, тетрагидробораты), фосфор, хлористое олово, цитрат

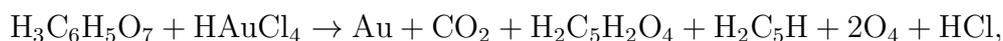
натрия, гидразин, спирты, этиленгликоль, крахмал, глюкоза, аскорбиновая кислота и другие. Восстановление проводят в присутствии стабилизирующих органических веществ — лигандов, которые могут также наделять наночастицы способностями к биораспознаванию, транспортировке и катализу.

В этапе II следует выделить ступени:



Ступень Ia соответствует стадии роста наночастицы; здесь лиганды формально не участвуют в процессе, однако, их присутствие сказывается на размере частиц и придании им соответствующей формы. На стадии Ib происходит окончательная стабилизация наночастицы. Кинетические параметры реакций зависят от природы восстанавливающего агента и условий реакции.

В данной работе для синтеза наночастиц золота используется цитратный метод. Отличительной особенностью этого метода является то, что цитрат-анион одновременно выступает в роли стабилизатора и восстановителя, поэтому концентрация этого иона играет критическую роль: её изменение одновременно влияет на скорость восстановления и на процессы роста частиц. Кроме того, в результате реакции в растворе образуются продукты окисления цитрат-аниона — 1,3-ацетондикарбоновая и итаконовая кислоты:



где $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ — $(\text{HOOC})\text{—CH}_2\text{—C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{—CH}_2\text{—}(\text{COOH})$ — лимонная кислота; $\text{H}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_4\text{—H}_2\text{C} = \text{C}(\text{COOH})\text{—CH}_2\text{COOH}$ — итаконовая (метиленянтарная, метиленбутандиовая) кислота; $\text{H}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_4\text{—H}_2\text{C} = \text{C}(\text{COOH})\text{—CH}_2\text{COOH}$ — 1,3-ацетондикарбоновая кислота.

Присутствие этих кислот в растворе может вызвать необходимость дополнительной очистки золя.

Во время синтеза цвет реакционной смеси изменяется. Первоначально слабо желтая окраска иона AuCl_4^- исчезает, раствор становится темно синим, далее фиолетовым и окончательно рубиново-красным (наночастицы Au). Изменение цвета раствора указывает на структурные превращения, происходящие в системе. Методом пропускающей электронной микроскопии установлено, что бесцветный раствор, образующийся сразу после добавления цитрата, содержит золотые нанокластеры диаметром 3–5 нм (Рис. 1a) [9]. В темно синем растворе формируется сложная структура, которую можно описать как разветвленная сеть из нанопроволок с диаметром 5 нм (Рис. 1b). В стадии темно фиолетового цвета возникают небольшие сегменты, которые образуются в результате разрыва основной разветвленной сети нанопроволок (Рис. 1c). Сферические наночастицы с диаметром 10–13 нм начинают откалываться от нанопроволок, когда раствор становится фиолетовым (Рис. 1d,e). Окончательно золотые наносферы формируются, когда раствор становится рубиново-красным (Рис. 1f).

Рассмотрим каким образом первичные нанокластеры собираются в линейные нанопроволоки. Согласно экспериментальным данным первичные нанокластеры имеют усеченную октаэдрическую геометрию с четкими плоскими гранями [10]. Выдвинута гипотеза [9], что линейные формирования возникают в результате слияния этих наночастиц путём планарного контакта между гранями решетки. Усеченная угловая поверхность октаэдров запрещает объединение соседних граней в силу стерических препятствий. Этот запрет и приводит к формированию линейной структуры (Рис. 2).

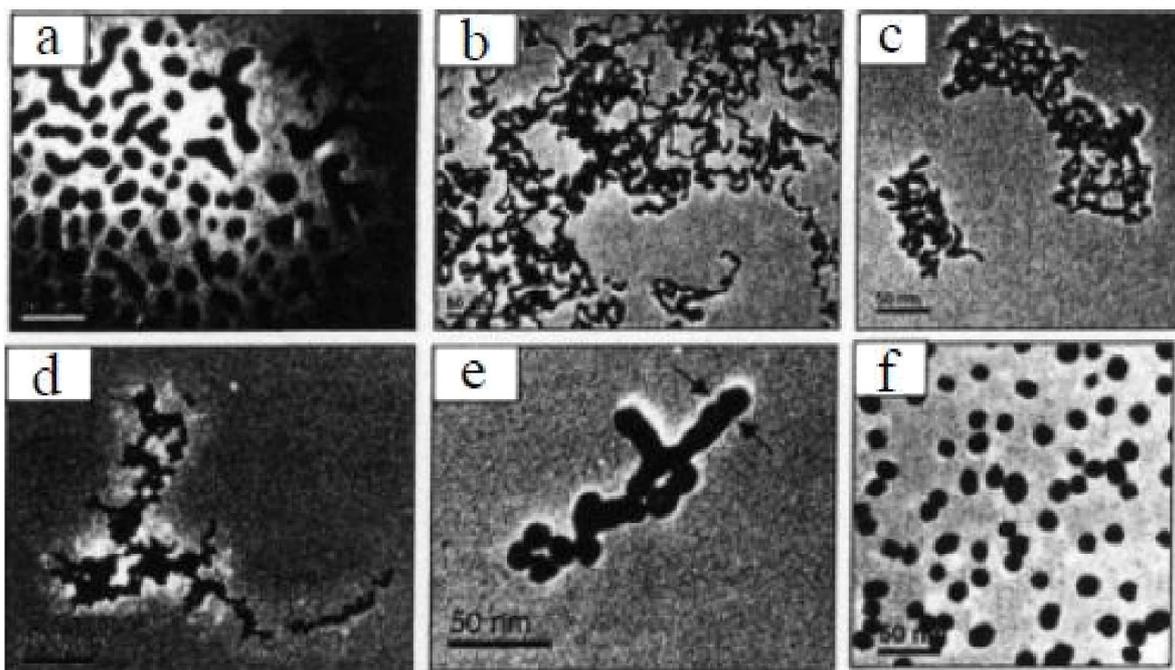


РИС. 1. Изображения золотых наночастиц на разных стадиях синтеза, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа [2]

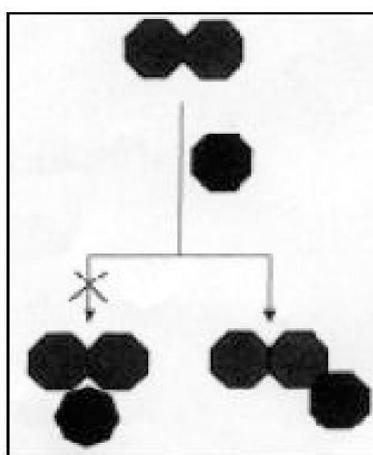


РИС. 2. Соединение двух смежных граней запрещено стерическими препятствиями [2]

По мере протекания процесса нанопроволоки увеличиваются в толщине, и, когда их диаметр приближается к ~ 8 нм, система становится нестабильной и начинает фрагментироваться. К этому времени концентрация ионов AuCl_4^- истощается, и цитрат-ионы оказываются доминирующими. Они покрывают наночастицы, сообщая им отрицательный заряд, вызывающий сильный отталкивающий эффект, способствующий раскалыванию линейной структуры и образованию сферической формы. Для окончательного созревания золя и полной дезинтеграции частиц необходимо выдержать раствор при комнатной температуре в течение 10–15 мин. Благодаря этой процедуре предотвращается возможность сохранения слипшихся частиц в виде так называемых близнецов. На рис. 3 представлена схема строения получаемого золя.

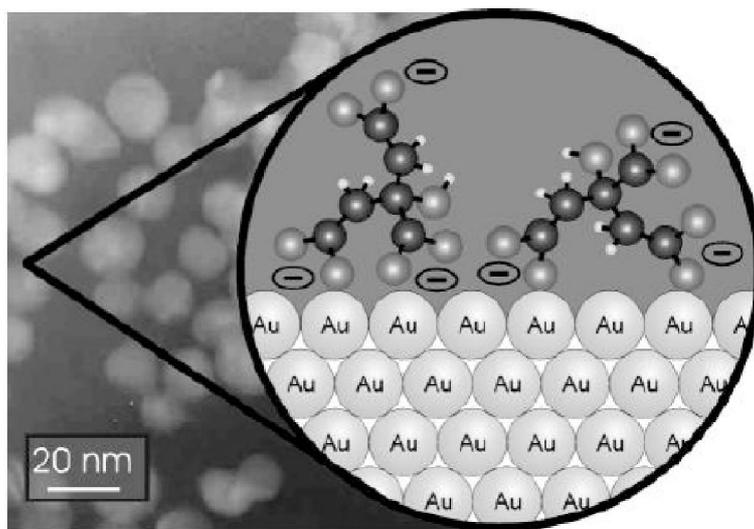


Рис. 3. Слева — микроснимок наночастиц золота диаметром 13 нм. Справа — иллюстрация поверхности наночастиц золота. Каждая наночастица состоит из ~ 500000 атомов Au. Цитрат-анионы покрывают поверхность наночастицы [3]

2.2. Оптические свойства растворов наночастиц золота. Поверхностный плазмонный резонанс

При взаимодействии электромагнитного излучения с металлическими наночастицами подвижные электроны проводимости частиц смещаются относительно положительно заряженных ионов металлов решетки. Это смещение носит коллективный характер, при котором движение электронов согласованно по фазе. Если размер частицы много меньше длины волны падающего света, то перемещение электронов приводит к возникновению диполя. В результате возникает сила, стремящаяся вернуть электроны в положение равновесия. Величина возвращающей силы пропорциональна величине смещения, как для типичного осциллятора, поэтому можно говорить о наличии собственной частоты коллективных колебаний электронов в частице. Если частота колебаний падающего света совпадает с собственной частотой колебаний свободных электронов вблизи поверхности металлической частицы, наблюдается резкое увеличение амплитуды колебания «электронной плазмы», квантовым аналогом которой является плазмон. Это явление получило название поверхностный плазмонный резонанс (ППР) (рис.4).

В спектре поглощения света появляется пик. Для частиц благородных металлов с размером порядка 10–100 нм ППР наблюдается в видимой области спектра и в ближнем инфракрасном диапазоне. Его положение и интенсивность зависит от размера, формы наночастиц и локального диэлектрического окружения. Золотые наночастицы сферической формы с диаметром 10–25 нм имеют пик поглощения вблизи 520 нм (рис. 5, 6).

Положение ППР в спектре изотропных сферических наночастиц золота относительно в малой степени зависит от размера частиц в отличие от частиц анизотропной формы. Например, золотые наностержни (gold nanorod) имеют анизотропную симметрию, и поэтому в спектре поглощения наблюдаются два пика, соответствующие поперечному и продольному плазмонам (рис. 7) Поперечный плазмон дает абсорбционный пик при 520 нм,

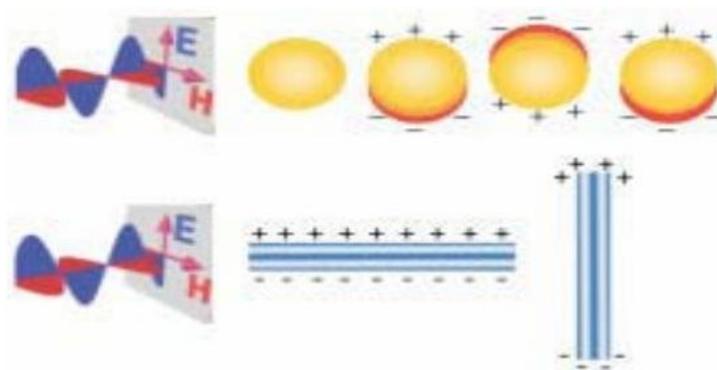


РИС. 4. Схема образования поверхностного плазмонного резонанса для наночастиц в виде сферы и стержней [5]

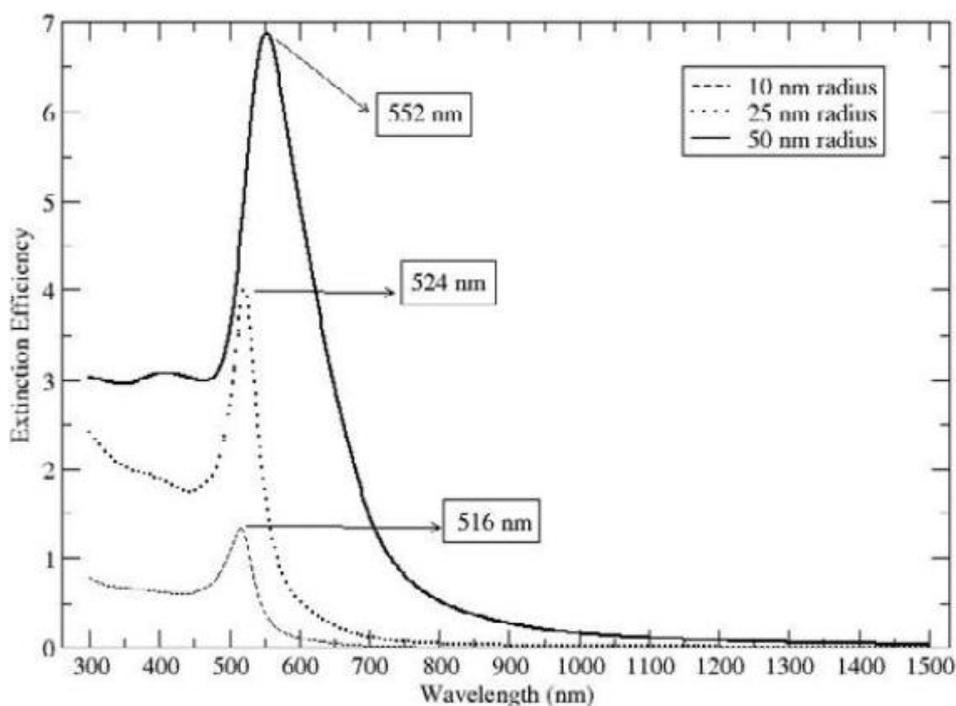


РИС. 5. Спектры поглощения золотых сферических наночастиц [5]

а продольный может проявляться в интервале от 600–1000 нм, т.е. в ближней инфракрасной области. Его положение определяется размерными факторами наностержня, а именно отношением длины к ширине (рис. 7).

3. Методика эксперимента

Для решения поставленных в работе задач был проведён химический синтез коллоидного золота методом Френса. При этом использовали компоненты — дистиллированную воду, тетрахлорауровую кислоту и цитрат натрия.

Сначала налили в колбу 48 мл H_2O и довели до кипения на электрической плитке. Затем добавили стеклянной пипеткой 0,5 мл 1% $HAuCl_4$ и кипятили 2 мин (рис. 7). После

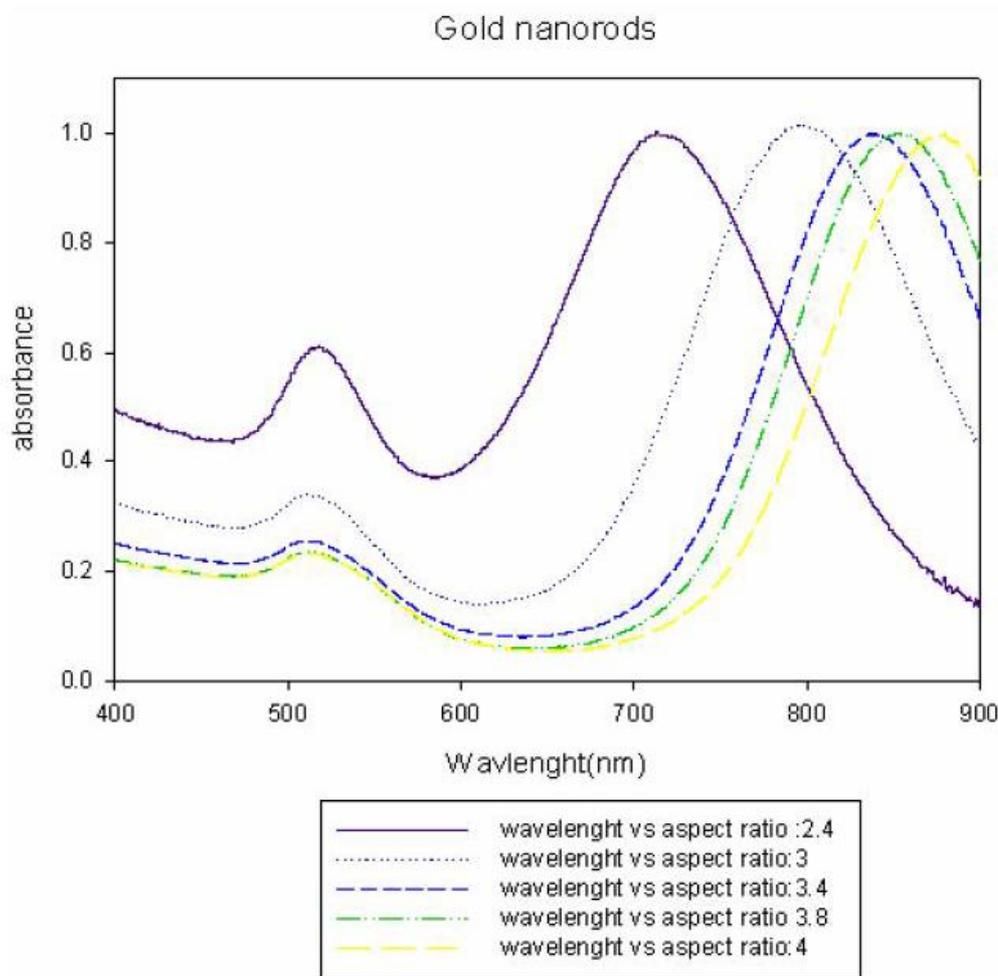


РИС. 6. Спектры поглощения золотых наностержней в зависимости от их размерных факторов (отношения длины к ширине) [5]

добавили стеклянной пипеткой 1,5 мл 1% Na_3Cit и кипятили 20 мин (цветовые превращения раствора, происходящие при этом, показаны на рис. 8 и рис. 9). Затем выключили плитку и после прекращения кипения перелили раствор в стерильную емкость, подогретую в сушильном шкафу.

В результате синтеза у нас получилось 50 мл раствора коллоидного золота.

Данный раствор мы подвергли ряду экспериментальных исследований на спектрофотометре, наносайзере и сканирующем электронном микроскопе.

Целью измерений на спектрофотометре было посмотреть стабильность раствора и проверить изменения спектров пропускания и поглощения за две недели.

В результате у нас получились зависимости, изображенные на рис. 10 и рис. 11.

Для измерения размеров наночастиц используется метод динамического рассеяния света (ДРС). Данный метод позволяет определить коэффициент диффузии наночастиц в жидкости путем анализа характерного времени флуктуаций интенсивности рассеянного света. Далее, из коэффициента диффузии рассчитывается радиус наночастиц.

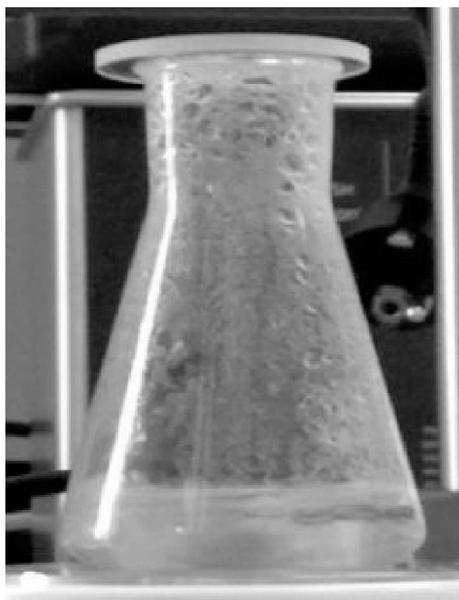


Рис. 7. Смесь тетрахлорауровой кислоты с дистиллированной водой (цвет жёлтый)

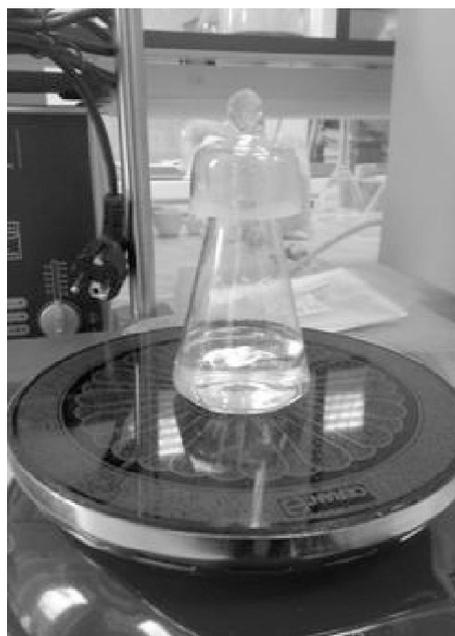


Рис. 8. Обесцвечивание раствора после добавления цитрата натрия

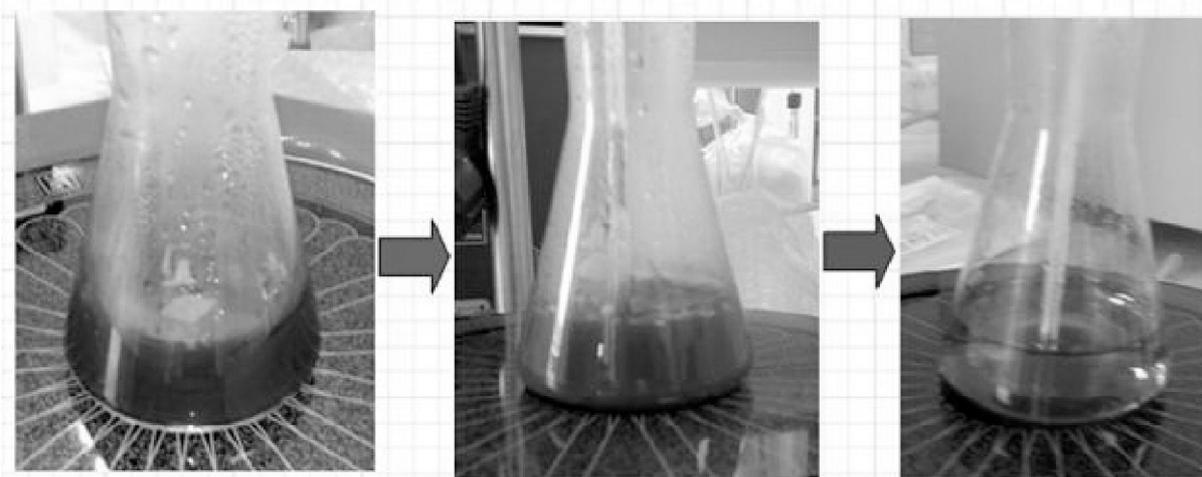


Рис. 9. Процессы смены цвета при синтезе коллоидного золота Слева — раствор приобретает тёмно-синюю окраску (формируется сеть нанопроволок); Центр — тёмно-фиолетовый цвет (откалывание наночастиц); Справа — окончательное формирование золотых наносфер

Сначала мы произвели измерения исходного раствора (с концентрацией 0,18 г/моль), затем этот раствор мы начали разбавлять дистиллированной водой в соотношении 1:1, таким образом, проделав 6 измерений. Таким образом, мы проводили 2 этапа измерений с разницей в две недели.

Результаты изображены на рис. 12. По этому графику (рис. 12) можно сделать вывод, что с уменьшением концентрации раствора, уменьшается и средний диаметр частиц.

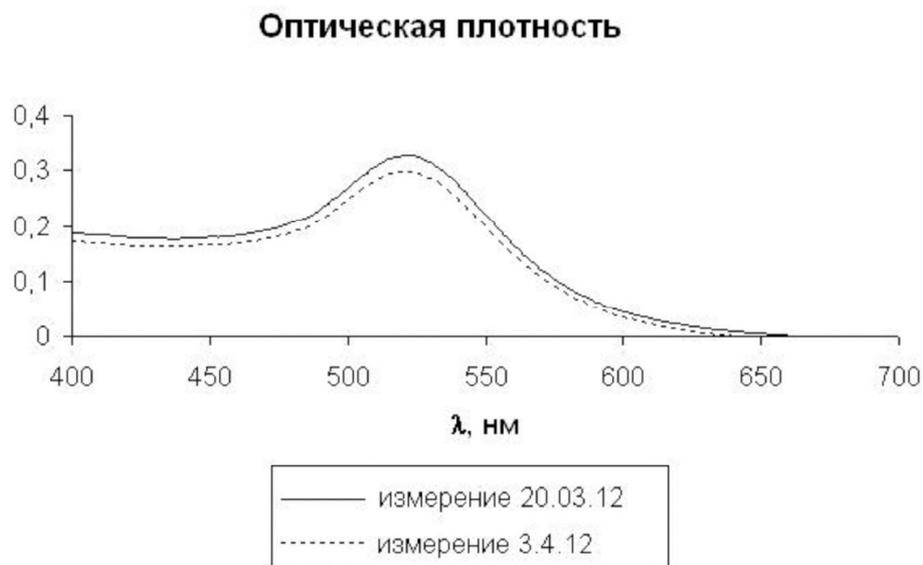


Рис. 10. График зависимости оптической плотности от длины волны

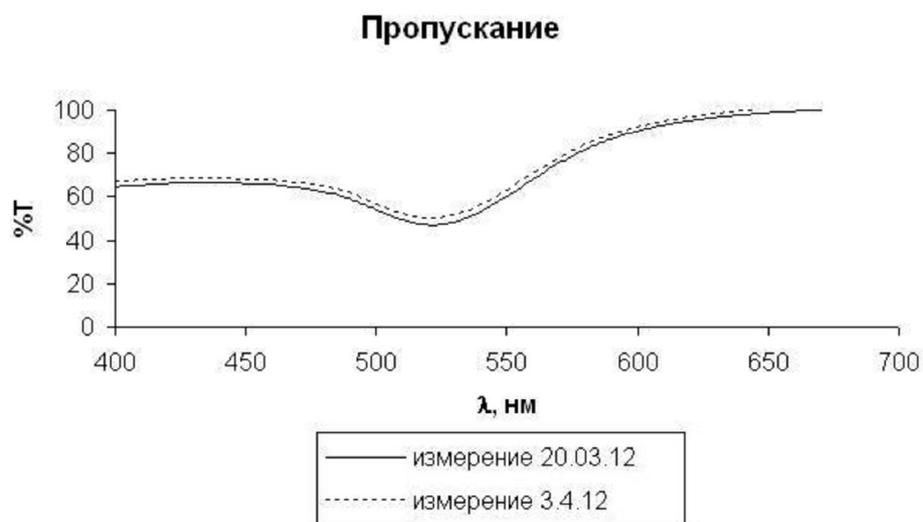


Рис. 11. График зависимости пропускания от длины волны

При сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) поверхность образца сканируется точно сфокусированным пучком электронов. Облучение электронами приводит к излучению вторичных электронов, обратному рассеянию электронов высокой энергии и возникновению рентгеновских лучей, характеристики которых зависят от элементов образца. Нами были получены фотографии раствора коллоидного золота от 3.03.2012 (рис. 13, 14).

По результатам сканирующей электронной микроскопии можно сделать вывод, что размеры частиц, видимых на фотографии схожи с размерами частиц, измеренных наносайзером. Абсолютно точно их сравнивать смысла не имеет, т.к. временной промежуток между экспериментами был сравнительно большим.

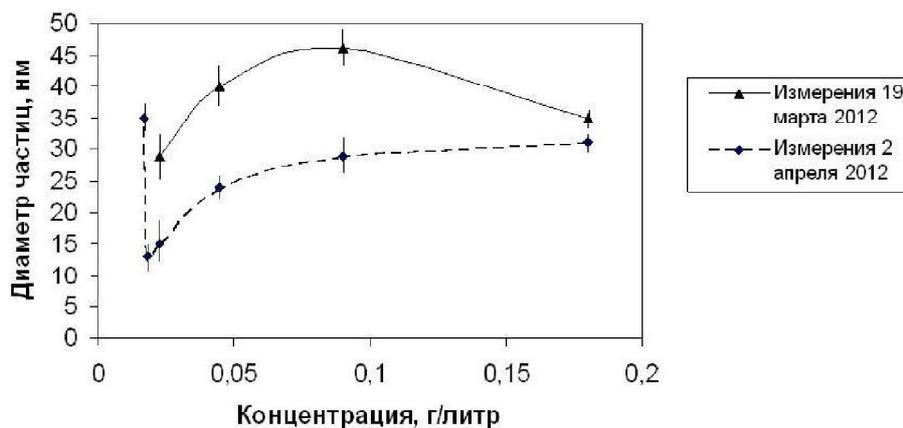


Рис. 12. График зависимости среднего диаметра частиц от концентрации

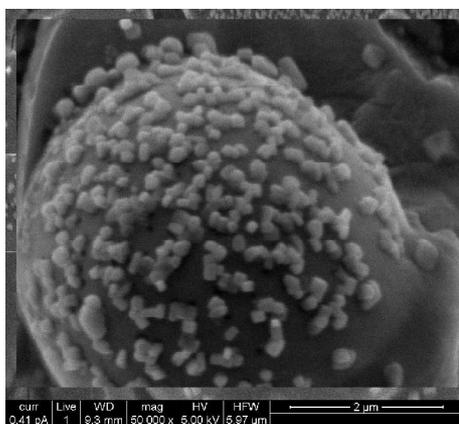


Рис. 13. Фотография СЭМ. Напыление наночастиц на плёнку

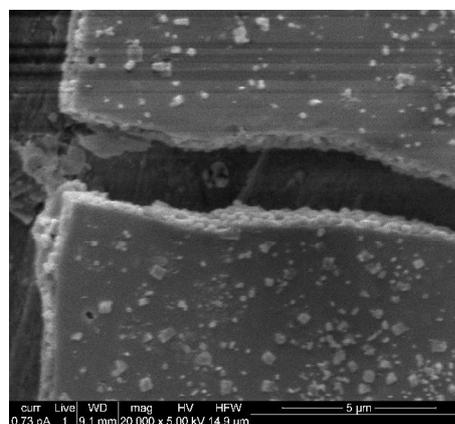


Рис. 14. Фотография СЭМ. Разрыв плёнки с наночастицами

4. Применение коллоидного золота

В последние 10–15 лет расширилась область применения наночастиц золота в качестве эффективных оптических преобразователей результатов биоспецифических взаимодействий (например, антетело-антиген, адсорбированный на частицах КЗ) в детектируемый оптический сигнал в устройствах, называемых биочипами и биосенсорами. В основе работы таких устройств лежат уникальные оптические свойства коллоидного золота, в частности, явление поверхностного плазмонного резонанса. Для регистрации изменений физико-химических параметров биочипов и биосенсоров, происходящих в процессе биоспецифической реакции, используют визуальные наблюдения, а также методы светорассеяния, колебательной спектроскопии и др.

В настоящее время опубликовано большое число работ, описывающих биоспецифические взаимодействия биомолекул, адсорбированных на наночастицах золота, в системах, где наночастицы представлены в виде упорядоченных самосборных структур (тонких плёнок) или входят в состав полимерных матриц. Подобные структуры активно используются для детектирования биомолекул и микроорганизмов, для создания ДНК-чипов и т.д. В таких системах благодаря усилению возбуждающего локального поля в сформированном

из наночастиц золота агрегате происходит резкое усиление оптического сигнала от маркера.

Среди наноразмерных структур, фундаментальные исследования которых сейчас активно развиваются, особый интерес вызывают кластеры. Последние занимают промежуточное положение между отдельными атомами и твердыми телами и проявляют свойства, отличные от свойств тех и других. В частности, их физические характеристики существенно зависят от вида и числа входящих в них атомов, причем ослабление этой зависимости с ростом числа атомов свидетельствует о переходе материала из кластерного состояния в объемное (квантово-размерные эффекты). Среди кластеров простых веществ особое место занимают кластеры металлов (типичный пример — наночастицы золота). Пристальное внимание к ним объясняется особенностями их электронной структуры, а также относительной простотой получения.

Началом современного этапа развития физики кластеров металлов можно считать экспериментальное открытие у них в 1993 г. Оболочечной электронной структуры, которая во многом напоминает оболочечную структуру атомов. Практически одновременно с экспериментальным открытием электронных оболочек у многоатомных кластеров существование таких оболочек было подтверждено и теоретически.

В основу теоретического подхода было положено свойство валентных электронов металла покидать свои атомы (делокализовываться) и образовывать зону проводимости. Оказалось, что именно эти обобществленные электроны определяют энергетическую структуру кластера и его необычные «коллективные» свойства. В частности, делокализованные электроны в металлическом кластере влияют на характер поведения кластера в процессах взаимодействия с внешними полями. Так, в результате исследований взаимодействия кластеров металлов с электромагнитными полями, которые интенсивно проводятся в последние годы, было обнаружено, что в спектрах поглощения электромагнитной энергии наблюдаются гигантские максимумы — резонансы. Эти резонансы связаны с возбуждением коллективных колебаний электронной системы, аналогичных плазменным колебаниям электронного газа в плазме и макроскопических металлических телах. Такие колебания называют плазмонными, а резонанс — поверхностным плазмонным резонансом. Амплитуда и частотный диапазон плазмонного резонанса в кластерах отличаются от таковых в макроскопических кристаллах.

Эти частицы формируют агрегаты, соответствующий плазмонный пик смещается в сторону длинных волн или уширяется в результате диполь-дипольного взаимодействия индуцированных светом дипольных моментов частиц в агрегате. Таким образом, оптические возбуждения в агрегатах, построенных из наночастиц металла, имеют коллективную природу, в результате локальные оптические поля, действующие на металлическую частицу во фрактальном агрегате, могут значительно превышать среднее поле, что приводит к гигантски нелинейным эффектам [13].

Принципиально важно, что оптически отклик от наночастиц или их агрегатов (особенно упорядоченных существенно зависит от размера и формы частиц, межчастичного расстояния, а также от их локального диэлектрического окружения. Это дает возможность настраивать оптические параметры сенсоров.

При создании биосенсорных устройств в настоящее время используют новые уникальные технологии, в частности монослойную самосборку металлических частиц, нанолитографию, вакуумное испарение и др. Биосенсоры на основе наночастиц золота применяют в иммуноанализе, для определения нуклеотидных последователей. Недавно были получены рекордные показатели чувствительности (в септомолярном диапазоне) подобных

сенсоров и показана возможность регистрации спектров резонансного рассеяния от отдельных частиц. Это открывает путь к регистрации межмолекулярных взаимодействий на уровне индивидуальных молекул [14].

Уникальные оптические свойства наночастиц золота, обусловленные локализованным поверхностным плазмонным резонансом, в настоящее время широко используются в одноэлектронных транзисторах, в оптической микроскопии ближнего поля, в усиленном поверхностно комбинационно рассеянии (в том числе и на уровне отдельных молекул), в SPR-микроскопии, SPR-спектроскопии и др. [13, 14].

5. Выводы

В ходе работы был исследован химический синтез коллоидного золота и процессы, его сопровождающие. Получившийся раствор исследован на спектрофотометре — получены спектры поглощения и пропускания, наносайзере — получен график зависимости объема наночастиц от концентрации. В ходе исследований было доказано, что полученный раствор стабилен т.к. спектры пропускания и поглощения за время существенно не изменились. Вследствие измерений на наносайзере доказано, что при уменьшении концентрации уменьшается и средний объем частиц.

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

Литература

- [1] Дыкман Л.А., Богатырев В.А., Щеголев С.Ю., Хлебцов Н.Г. Золотые наночастицы: Синтез, свойства и биомедицинские применения. — М.: Наука, 2008. — 318 с.
- [2] Евдокимов Ю.М., Сычов В.В. Принципы создания наноконструкций с использованием нуклеиновых кислот в качестве строительных блоков // Успехи химии. — 2008. — Т. 2. — С. 194–206.
- [3] Крутяков Ю.А., Кудринский А.В., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии. — 2008. — Т. 77, № 3. — С. 242–265.
- [4] Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. — М.: ООО «Азбука-2000», 2006. — 156 с.
- [5] Хлебцов Н.Г., Богатырев В.А., Дыкман Л.А., Щеголев С.Ю. Золотые наноструктуры с плазмонным резонансом для биомедицинских исследований // Российские нанотехнологии. — 2007. — Т. 2, № 3–4. — С. 69–86.
- [6] Пантелеев А.В., Вавулин Д.Н., Альфимов А.В., Арысланова Е.М., Чивилихин С.А. Исследование химического синтеза коллоидного золота цитратным методом // Доклады конференции «Фундаментальные основы МЭМС- и Нанотехнологий», Новосибирск. — 2012. — 281 с.
- [7] Quan-Yu Cai, Sun Hee Kim, et al. Colloidal gold nanoparticles as a blood-pool contrast // Invest. Radiol. — 2007. — V. 42. — P. 797–806.
- [8] Grieshaber D., MacKenzie R., Voros J., Reimhult E. Electrochemical Biosensors-Sensor Principles and Architectures // Sensors. — 2008. — V. 8. — P. 1400–1458.
- [9] Daniel Huang, Frank Liao, et al. Plastic-Compatible Low Resistance Printable Gold Nanoparticle Conductors for Flexible Electronics // Journal of The Electrochemical Society. — 2003. — V. 150, No. 7. — P. 412–417.
- [10] Pong B.K., Elim H. I., Jian-Xiong Chong, Wei Ji, Bernhardt L. Trout, Jim-Yang Lee Gold nanoparticles // J. Phys. Chem. C. — 2007. — V. 111, No. 17. — P. 6281–6288.
- [11] Whetten R. L., Khoury J. T., et al. Picosecond resonant two-photon ionization of cold sodium clusters // Adv. Mater. — 1996. — V. 8, No. 5. — P. 428–433.
- [12] McFarland A.D., Haynes C.L., Mirkin C. A., Van Duyne R.P., Godwin H. A. Color My Nanoworld // J. Chem. Ed. — 2004. — V. 81, No. 4. — P. 544A–B.
- [13] Liz-Marzan L. M. Metallic Janus and patchy particles // Materials Today. — 2004, February. — P. 26–31.
- [14] Rayford II C. E., Schatz G., Shuford K. Optical Properties of Gold Nanospheres // Nanoscape. — 2005. — V. 2, No. 1. — P. 27–33.

RESEARCH OF CHEMICAL SYNTHESIS OF NANOPARTICLES OF GOLD AND COLOR TRANSFORMATIONS ACCOMPANYING IT

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

A method of chemical synthesis of colloidal gold is investigated. Original dependences of average volume of particles on their concentration in solution are assumed. Stability of the turned-out colloidal gold was investigated – transmission and absorption ranges are measured. Also comparisons of the sizes of the particles measured on a nanosizer and the scanning electronic microscope were carried out.

Key words: colloidal gold, superficial plasmonic resonance, chemical synthesis, Frensa method.

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

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

A.V. Alfimov – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, student, bachelor, Alfimov.anton@gmail.com.

E.M. Aryslanova – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, student, bachelor, Elizabeth.aryslanova@gmail.com.

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

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

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И МОДИФИКАЦИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПЛЕНОК НИТРИДА УГЛЕРОДА

А. М. Прудников¹, А. И. Линник¹, Р. В. Шалаев¹, В. В. Румянцев¹,
А. О. Кучерик², А. П. Алоджанц², С. М. Аракелян²

¹Донецкий физико-технический институт НАН Украины, Донецк, Украина,

²Владимирский государственный университет им. А. Г. и Н. Г. Столетовых,
Владимир, Россия

alodjants@vlsu.ru, sharos@fti.dn.ua

PACS 61.48.De, 68.37.Hk, 81.15.Cd

Целью работы являлось экспериментальное получение и исследование пленок нитрида углерода. На основе методов термогравиметрического анализа (TGA), оптической спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии выяснено, что алмазоподобные пленки CN_x состоят из двух фаз: наноструктурной и аморфной. Выявлено, что кратковременная термообработка алмазоподобной пленки на воздухе при 610 К приводит к травлению аморфной фазы и формированию разделенной колонарной наноструктуры.

Ключевые слова: алмазоподобные пленки, нитрид углерода, термогравиметрический анализ.

1. Введение

Новые углеродные наноматериалы, такие как однослойные и многослойные нанотрубки, графитовые нановолокна и структуры на их основе являются перспективными материалами для водородной энергетики [1].

Основными методами получения макроскопических количеств углеродных нанотрубок являются электродуговое испарение графита, лазерная абляция графитовой мишени [2, 3] и термолиз углеродсодержащих соединений в присутствии катализатора. Для удаления побочных продуктов (частиц катализатора, аморфного углерода и др.) используется процедура отжига образцов с последующей обработкой в концентрированных кислотах. Магнетронным методом обычно получают аморфные и фуллереноподобные углеродные пленки [4].

Недавно методом магнетронного распыления углерода удалось получить пленочные наноструктуры, имеющие столбчатое строение и не требующие применения металлических катализаторов [5]. Такие структуры наравне с упомянутыми нанотрубками могут найти применение в качестве хранилищ водорода. К сожалению, в литературе часто встречаются противоречивые данные об эффективности сорбции одного и того же углеродного вещества — от десятых долей процента до десятков весовых процентов водорода по отношению к весу сорбента [1]. Эти расхождения могут быть связаны со структурными отличиями объектов исследования, которые имеют авторы в своем распоряжении. При анализе возможности практического использования этих материалов необходимо в первую очередь изучить их термическую устойчивость и те структурные изменения, которые они испытывают при воздействии высоких температур.

В связи с этим целью данной работы являлось исследование изменений структуры пленок нитрида углерода CN_x под влиянием тепловой обработки на воздухе.

2. Эксперимент. Метод магнетронного осаждения наноструктурных пленок

В настоящей работе методами термогравиметрического анализа (TGA), оптической спектроскопии (спектрофотометр Shimadzu UV-2450) и сканирующей электронной микроскопии (JSM-6490 LV) в условиях нормальной атмосферы изучено влияние кратковременного нагрева-охлаждения на модификацию спектров поглощения в ультрафиолетовом (УФ) и видимом диапазоне.

Химический состав образцов определяли методом сканирующей электронной микроскопии с применением рентгеновского микроанализа на том же микроскопе JSM-6490 LV при помощи энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3. Толщина пленок оценивалась из измерений на интерференционном микроскопе МИИ-4, а также по микрофотографиям скола, полученным в электронном сканирующем микроскопе.

Особое внимание было уделено термогравиметрическому анализу процесса нагрева-охлаждения с использованием оригинальной установки TGA [6], позволяющей вести контроль изменений массы образцов, собственная масса которых была менее 1 мг.

Пленки нитрида углерода CN_x выращивали бескаталитическим методом магнетронного распыления графитной мишени в атмосфере чистого азота и смеси азота с кислородом (до 5 at.%) на подложках из покровного стекла, кварцевого стекла и монокристаллического гадолиний-галлиевого граната (GGG). Плазму создавали при помощи магнетрона планарной конструкции с плоским катодом и кольцевым анодом. Мощность разряда магнетрона не превышала 20 W. Температуру подложек варьировали в пределах 350–570 K. Подложки предварительно очищали в смеси растворителей. Давление газа в камере составляло 25 Pa. Время роста пленок варьировали вплоть до 120 минут (Таблица 1).

3. Результаты и обсуждение

Для исследований выбирали пленки толщиной $\approx 1 \mu m$. В зависимости от условия роста (температура подложки, состав газовой атмосферы, интенсивность травящих процессов и др.) в работе получали два принципиально различных типа пленок: графитоподобные и наноколонарные.

Пленки нитрида углерода, полученные без доминирования процессов травления ($\leq 0,5$ at.% O_2), имеют классические графитоподобные свойства [7]: они обладают высокой электропроводностью, низкой твердостью, плотной аморфной структурой, невысокой адгезионной способностью. Цвет пленок менялся от серого до черного. Ширина запрещенной зоны, оцененная по спектрам поглощения, обычно не превышает 1 eV. Графитоподобные пленки (G) характеризуются наибольшим коэффициентом поглощения в видимом диапазоне спектра и широким плато в коротковолновой области (рис. 1, кривая 1, микроструктура поверхности показана на рис. 2а).

Наноколонарные пленки типа N1 нитрида углерода с плотной колонарной микроструктурой [5] представляют собой смесь sp^2 - и sp^3 -гибридизированных атомов углерода и азота. Такие пленки образуются при более высокой энергии осаждаемых частиц и умеренных интенсивностях травления (~ 1 –2 at.% O_2), характеризуются высокой твердостью, большей, чем у графитоподобных пленок, шириной запрещенной зоны (до 1,5–1,6 eV), хорошей адгезией, высоким показателем преломления. Для этих пленок характерен плавный рост поглощения (рис. 1, кривая 2) с уменьшением длины волны и две полосы поглощения в УФ-области (микроструктура поверхности показана на рис. 2б).

При высокой концентрации травящего компонента в ростовой атмосфере (~ 3 –5 at.% O_2) и умеренных температурах осаждения (~ 470 K) образуются наноколонарные пленки типа N2 с отдельными или пучками колонн. Они отличаются невысокой

ТАБЛИЦА 1. Основные условия роста и параметры пленок нитрида углерода

№	Подл.	Атмосфера	T_{sbt} , °C	t, min	V, $\mu\text{m/h}$	n	E_g , eV
SA1	NaCl	100% N ₂	200	60	0,1	1,98	
K2	Кварц	100% N ₂	200		0,4		1,3
K3			200		0,65		0,95
K4			210		0,12	1,95	1,6
K5			210		0,5	2,4	1,25
K6			215		0,1		1,6
KT1			Кварц		100% N ₂	175	120
KT2	227	0,1		2,4		—	
KT3	260	0,15		2,4		1,5	
KT4	350	0,35		2,7–2,4		1,2	
KT5	420	0,08		2,26		0,75	
KT6	317	0,05		2,05		—	
#1	Кварц	100% N ₂	102	60	2,3	1,77	1,5
#3			102		2,7	1,76–1,8	1,25
#4			103		2,7	1,76–1,8	1,25
#5			100		2,5	1,8	1,3
№1	NaCl	100% N ₂	200	150	0,8		
№2		75% N ₂ +Ar		120	0,75		
№3		50% N ₂ +Ar		120	0,5		
№4		25% N ₂ +Ar		120	0,3		
№5		100% Ar		120	0,2		
1s	стекло	N ₂	80	60	2,3	1,84	1,18
2s			380		1,55	1,88–1,93	
3s			175		1,4	1,9	1,05
4s			380		1,1	1,77–1,88	0,93
5s	стекло	N ₂ +0,5% O ₂	80	60	1,5	1,79	1,2
6s			175		1	1,9	
7s			380		0,8	1,5	0,89
8s	стекло	N ₂ +2% O ₂	80	60	1	1,73–1,78	1,37
9s			175		1,2		1,2
10s			380		0,8	1,7	
11s	стекло	N ₂ +5% O ₂	80	60	0,3	1,77	1,5
12s			175		0,3	1,84	1,3
14s	стекло	N ₂ +5%O ₂	175	120	0,15	1,54–1,57	1,2
15s		N ₂ +6%O ₂			0,05		0,88

Примечание: T_{sbt} — температура подложки; t — время роста; V — скорость роста; n — показатель преломления; E_g — ширина запрещенной зоны. Все пленки выращены при давлении атмосферы в камере $P_k = 200 \text{ mTorr}$. Ток магнетрона $I_{mag} = 27\text{--}40 \text{ mA}$.

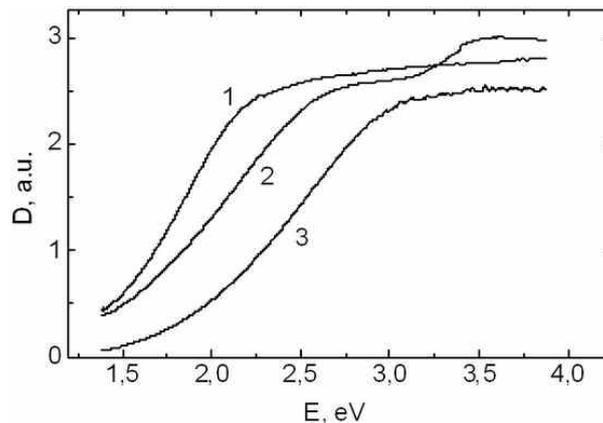


Рис. 1. Характерные спектры поглощения пленок CN_x : 1 — графитоподобная (G); 2 — нанокolonарная пленка типа N1; 3 — нанокolonарная пленка типа N2

твердостью, низкой электропроводностью. Сканирующая электронная микроскопия показывает ярко выраженную разрыхленную колонарную структуру, состоящую из пучков плотноупакованных нановолокон со средним диаметром $\sim 70\text{--}100$ nm [5]. Длина волокон соответствует толщине пленки, рост нановолокон происходит перпендикулярно подложке (рис. 2в). Такие пленки характеризуются наименьшим коэффициентом поглощения в видимом диапазоне спектра и нешироким пиком в коротковолновой области (рис. 1, кривая 3).

Термогравиметрические измерения проводили на установке TGA, созданной в Донецком физико-техническом институте НАН Украины для исследования образцов малой (< 1 mg) массы, которая представляет собой разновидность герметичных рычажных весов. Образец помещали в термозону на длинной кварцевой нити, благодаря чему минимизировалось влияние высоких температур на собственно весы. В режиме автоматического поддержания баланса установка фиксирует изменения массы исследуемого образца при его нагреве. Установка позволяет проводить измерения в контролируемой атмосфере при температурах $290\div 900$ K. Минимальное фиксируемое изменение массы — 10^{-6} g.

На рис. 3 представлены термогравиметрические кривые $m = f(T)$ (a) и их производные DTG (б) для трех характерных типов пленок CN_x : графитоподобной G, нанокolonарной типа N1 и нанокolonарной типа N2. Как показали измерения, в наноструктурных пленках N2 (кривая 2), потеря массы часто начинается сразу же от комнатной температуры, либо от температуры ~ 350 K (эту температуру мы назвали T_1 , соответствует максимуму на рис. 3б). Затем в некотором диапазоне температур масса образца изменяется слабо, а при более высоких температурах (точка T_2 , также соответствует максимуму на рис. 3б) начинается интенсивная потеря массы вплоть до полного «испарения» пленки. У наноструктурных пленок типа N1 начальный участок кривой $m = f(T)$ (точка T_1) отсутствует (кривая 3). Для графитоподобной пленки (рис. 3, кривая 1) также характерна только температура T_2 . Для графитоподобных пленок в исследованном температурном интервале потерь массы, как правило, не наблюдалось.

Полученные характерные термогравиметрические кривые вполне адекватно описывают процессы, происходящие при нагреве на воздухе углеродных пленочных структур. Так точка T_2 характеризует начало интенсивного процесса окисления, что при дальнейшем нагреве должно заканчиваться полным «испарением» материала пленки. Что касается точки T_1 , то для наноструктурного материала [8] с сильно развитой поверхностью, которая может легко адсорбировать газ, эта температура характеризует процесс десорбции

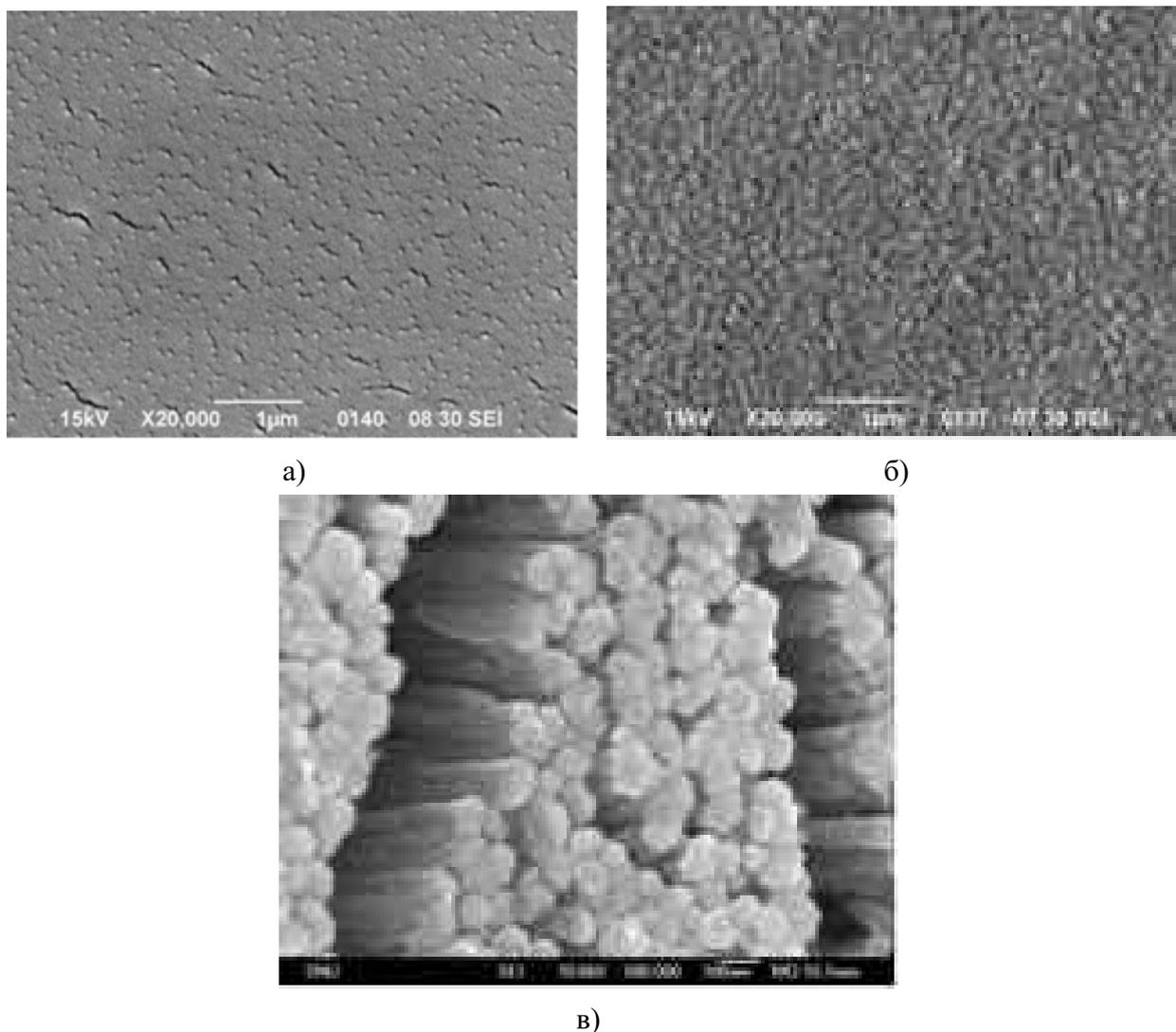


Рис. 2. SEM-изображение поверхности: а) — графитоподобных CN_x пленок, б) — нанокolonарной пленки типа N1, и в) — нанокolonарной пленки типа N2

газа, накопленного в межволоконном пространстве. В то же время в ряде образцов начальный участок кривой $m = f(T)$ выражен не так четко, но температура T_1 может достигать ~ 400 К. Такое поведение также, очевидно, связано с десорбцией газа, накопленного в развитой поверхности пленок, прежде всего аморфных. Кроме того, возможной причиной наличия начального участка термогравиметрической кривой может быть фазовое расслоение пленок нитрида углерода. При этом фаза со слабыми связями С–С и С–N теряет массу при более низкой температуре. Отметим, что для графитоподобных материалов характерна вообще более высокая термическая стойкость [9].

В табл. 2 приведены значения температур T_1 и T_2 для ряда образцов нитридуглеродных пленок CN_x , полученных с помощью магнетронного распыления в атмосфере чистого азота, либо смеси азота с аргоном. В качестве подложек использовали монокристаллический гадолиний-галлиевый гранат (GGG) (образцы №№ 1–4) и покровное стекло (образцы №№ 5–9). Имеется также пленка, осажденная на металлической подложке (образец № 10). Для сравнения в таблице приведены данные TGA для чистого компактного графита (образец № 11). В таблице приведены также данные о температуре подложки

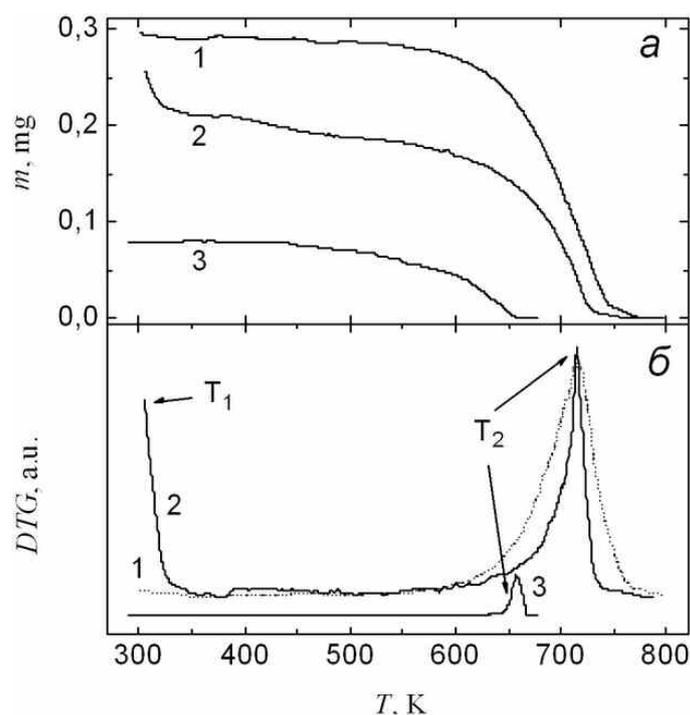


РИС. 3. Термогравиметрические кривые (а) и их производные (б) пленок нитрида углерода CN_x : 1 — графитоподобная пленка; 2 — нанокolonарная пленка типа N2 и 3 — нанокolonарная пленка типа N1

(T_S). Как видно из таблицы, большинство образцов испытывали двухэтапное «испарение». При этом значения характерной температуры T_1 имеют довольно большой разброс (от 300 К до свыше 400 К). Только в двух случаях начальный участок кривой $m = f(T)$ отсутствовал (пленки № 5 и № 9, осажденные на стекле). Практически для всех пленок, осажденных в атмосфере чистого азота, температура T_2 начала интенсивного процесса окисления имеет значение 510–560 К независимо от материала и температуры подложки. Однако то обстоятельство, что «испарение» пленок во многих случаях начинается уже при довольно низких температурах (иногда даже вблизи комнатной температуры) свидетельствует о наличии в них слабо связанного углерода (например, имеются области с sp^1 -гибридными связями [7, 10]), который распределен, по-видимому, по всей толщине пленки. Обращает на себя внимание тот факт, что добавление в ростовую атмосферу инертного аргона заметно снижает термостойкость пленок. Для пленок № 8 и № 9, выросших в атмосфере с 30 и 50% Ar соответственно, T_2 снижается почти на 100 К до 440–460 К. Причиной этого эффекта, очевидно, является более низкая концентрация азота в составе пленок. Особо следует отметить пленку № 10, осажденную на металлической подложке. Термогравиметрия этой пленки показала довольно низкое значение температуры T_1 : ~ 300 К. Если после окончания начального участка кривой $m = f(T)$ пленку охладить, а затем провести повторный нагрев, то точка T_1 смещается в сторону высоких температур и практически сравнивается с точкой T_2 (образец № 10*). Таким образом, можно еще раз констатировать, что во всех пленках CN_x температура T_2 характеризует фазу с более сильными C–C- и C–N-связями, чем в фазе, для которой характерна температура T_1 .

Как уже отмечалось практически для всех полученных в наших экспериментах пленок CN_x температура T_2 начала интенсивной потери массы составляет около 600 К. Эта температура является довольно низкой по сравнению, например, с компактным графитом.

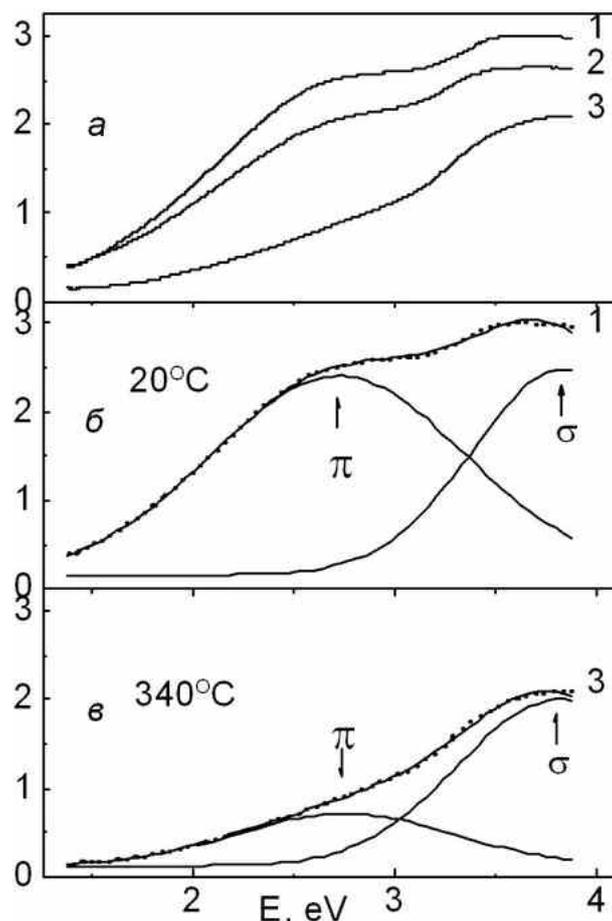


РИС. 4. Спектры поглощения нанокolonарной пленки типа N1: а) — 1 — исходная; 2 — нагрев до 360 °С; 3 — повторный нагрев до 340 °С; б), в) — разложение на «гауссианы» спектров 1, 3 соответственно

Она также заметно ниже температуры разложения углеродных нанотрубок и нановолокон. По данным TGA [7, 11] температура начала разложения пленочных структур, состоящих из углеродных нанотрубок и нановолокон, полученных методом CVD или дуговым методом, составляет от 700 до 900 К. Причем, как было установлено в данных работах, высокотемпературный (до 3000 К) отжиг в вакууме или инертной атмосфере повышает эту температуру. Причиной такого эффекта является «залечивание» дефектов стеночной структуры трубок или волокон, повышение их кристаллического совершенства. При этом сами дефекты являются центрами облегченного окисления, в которых нарушены sp^2 -, sp^3 -гибридизированные связи, и, следовательно, именно эти области при нагреве «сгорают» в первую очередь. Для графитоподобных материалов характерна вообще более высокая термическая стойкость [7].

Эксперимент выполняли следующим образом. Вначале записывали спектр поглощения исходной пленки. Затем, в условиях непрерывного контроля изменений массы образца на установке TGA, образец нагревали со скоростью ~ 10 К/мин до температуры, при которой TGA начинает фиксировать изменение массы. После этого образец быстро охлаждали и вновь записывали спектр поглощения. Такую процедуру повторяли несколько раз, вплоть до момента, когда пленка полностью деградировала под воздействием высокой температуры, что также легко фиксировалось с помощью TGA.

ТАБЛИЦА 2. Значения температур T_1 и T_2 для ряда пленок CN_x

№	Мишень/атмосфера	T_S , К	T_1 , К	T_2 , К	Примечание
1G	C/N ₂	658	373	563	
2G	C/N ₂	623	408	533	
3G	C/N ₂	523	373	628	
4G	C/N ₂	423	348	548	
5S	C/N ₂	630		518	
6S	C/N ₂	481	303	508	
7S	C/N ₂	423	438	553	
8S	C/ArN(30–70)	423	383	463	
9S	C/ArN(50–50)	423		443	
10M	C/N ₂	403	303		
10*M	C/N ₂	403	543	583	Повторный нагрев
11	графит	—	—	—	Нет потерь

Примечание: G — подложка GGG; S — подложка из стекла; M — FeNi-подложка.

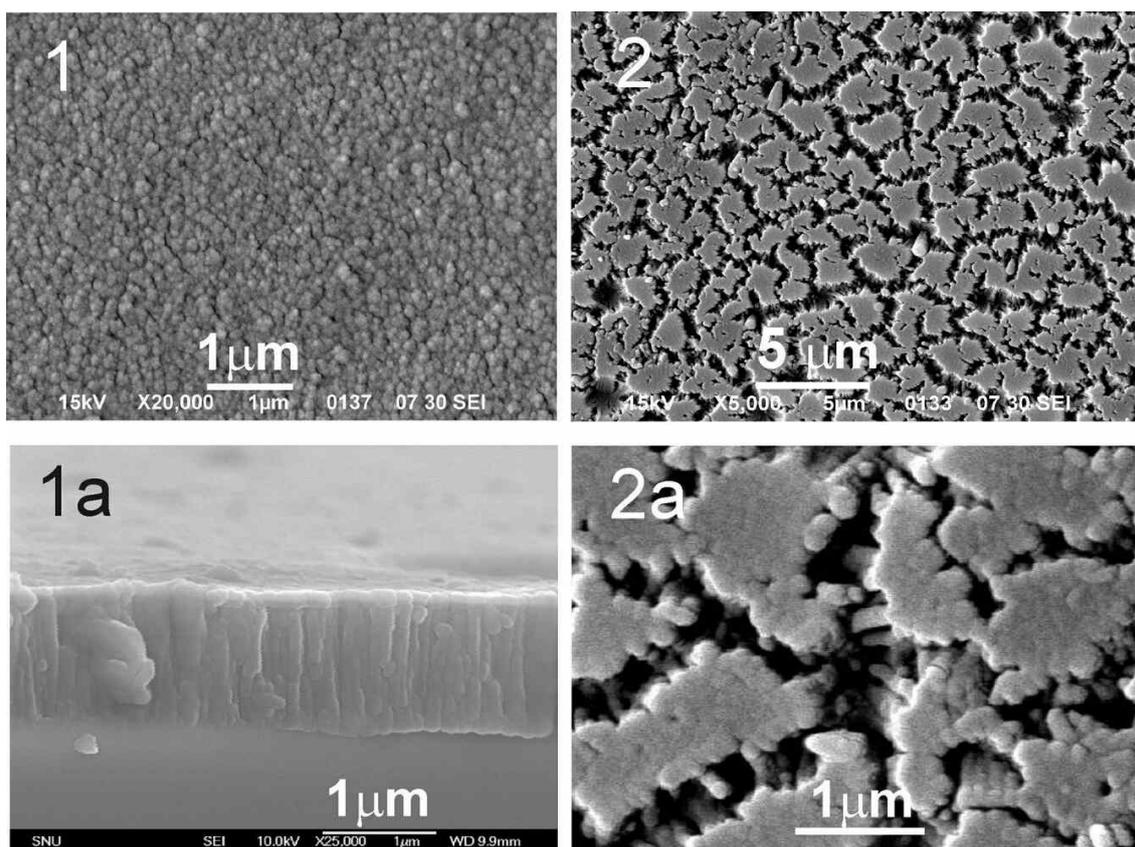


РИС. 5. HR-SEM изображения поверхности нанокolonарной пленки типа N1 до (фото 1) и после (фото 2) термообработки на воздухе

Первый результат, на который хотелось бы обратить внимание, касается плотноупакованных колонарных пленок. Как и следовало ожидать, спектры поглощения, записанные последовательно после того как по данным TGA произошла частичная потеря массы,

подтвердили постепенное уменьшение оптической плотности по мере уменьшения массы пленки. Но главным является то, что после кратковременного нагрева до последней в данном эксперименте температуры 340 °С и быстрого охлаждения спектр поглощения нанокolonарной пленки типа N1 (рис. 4, кривая 1) трансформировался в характерный для нанокolonарной пленки типа N2 (рис. 4, кривая 3). Как уже отмечалось, исходный спектр поглощения плотноупакованной колонарной пленки имеет две полосы поглощения в районе энергий фотонов 2,9 и 4,0 eV (рис. 1а, кривая 2). Мы считаем, что данным двум пикам поглощения соответствуют две фазы (σ и π), из которых состоит материал пленки. Одна из фаз характеризуется более сильными межатомными связями (отвечает пику в районе 4,0 eV), а другая — более слабыми (соответствует пику вблизи 2,9 eV). В первой фазе, очевидно, уже началось формирование упорядоченной структуры с sp^2 - и sp^3 -координацией атомов углерода и азота, в то время как вторая фаза является аморфной. Наша термообработка приводит к потере массы образца в основном за счет исчезновения аморфной фазы (из рис. 4 видно, что в спектре поглощения наноструктурной пленки (кривая 3) отсутствует пик в области 2,9 eV). Факт перехода плотноупакованной колонарной пленки в наноструктурное состояние подтверждается сканирующей микроскопией (SEM). На рис. 5 показана структура поверхности исходной пленки (фото 1) и ее же, но после последней термообработки (фото 2). Как видим, нарушена сплошность, а также явно видна разрыхленная колонарная структура, на которую разбивается исходная пленка. Тогда, очевидно, фазе с более сильными связями соответствует сердцевина колонн, фазе со слабыми связями — оболочка. При термообработке первой исчезает оболочка, а оставшаяся сердцевина формирует наноструктуру с отдельными волокнами. По своим свойствам эта структура также полностью повторяет свойства наноструктурных пленок — невысокая твердость, низкая электропроводность, развитая поверхность. Литературные данные также подтверждают роль кислорода как травящего компонента, препятствующего образованию аморфного углерода. Так в работе [8] показано, если в ростовой атмосфере присутствует кислород, диаметр углеродных нановолокон становится меньше, а сами волокна разделяются.

4. Эксперимент. Метод лазерного осаждения углеродных волокон

Для формирования углеродных нановолокон при лазерном воздействии на графитовые образцы в атмосферном воздухе нами использовалась геометрия эксперимента предложенная в [3]. Целью данного эксперимента являлось исследование процессов формирования отдельных волокон при формировании углеродных структур в присутствии кислорода и азота.

Образец из спектрально чистого графита помещался между пластинами из покрытого медной фольгой текстолита, на которые подавалось постоянное напряжение до 1000 В; расстояние между пластинами 1 см. При мощности лазерного излучения 30Вт (измерялась на измерителе мощности Ophir Nova II) и диаметре лазерного пучка 50мкм (определялся по методу диафрагм на уровне 0,8), который падал перпендикулярно поверхности плоского образца графита, наблюдалось образование интенсивного плазменного жгута, один конец которого располагался на образце, а другой — на пластине с отрицательным потенциалом на высоте 2–3 мм от поверхности образца.

Типичные виды осажденных структур в зависимости от условий лазерного воздействия представлены на рис. 6. Структура получаемых волокон позволяет говорить о возможности управления морфологическими свойствами синтезируемых углеродных материалов от условий эксперимента (интенсивности лазерного излучения, напряженность электрического поля). На рис. 7, показаны зависимости длины получаемых волокон при изменении параметров эксперимента.

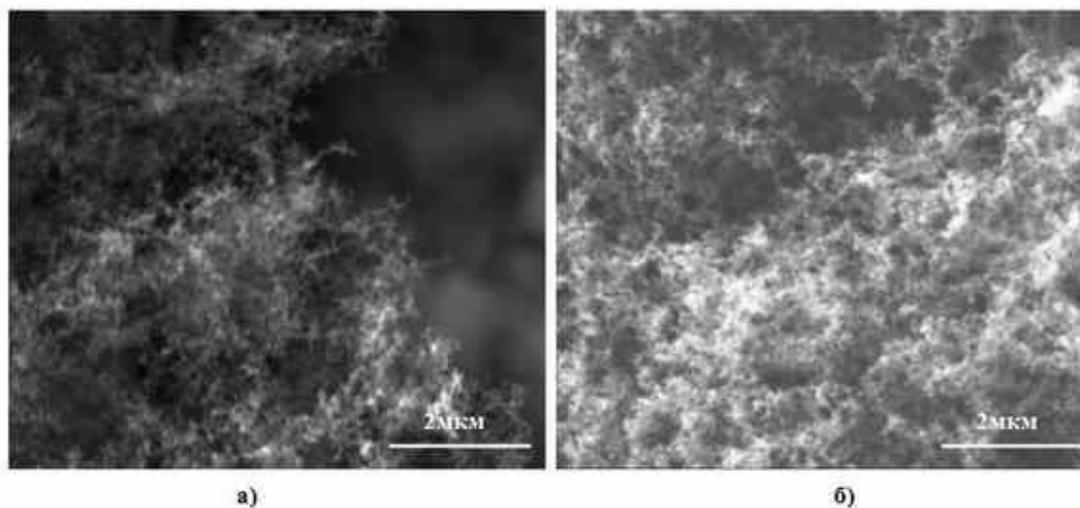


Рис. 6. Изображение области осаждения частиц углерода на металлической пластине с отрицательным потенциалом: а) при увеличении $\times 26267$, напряжение между пластинами — 1000 В; б) при увеличении $\times 40000$, напряжение между пластинами — 800 В

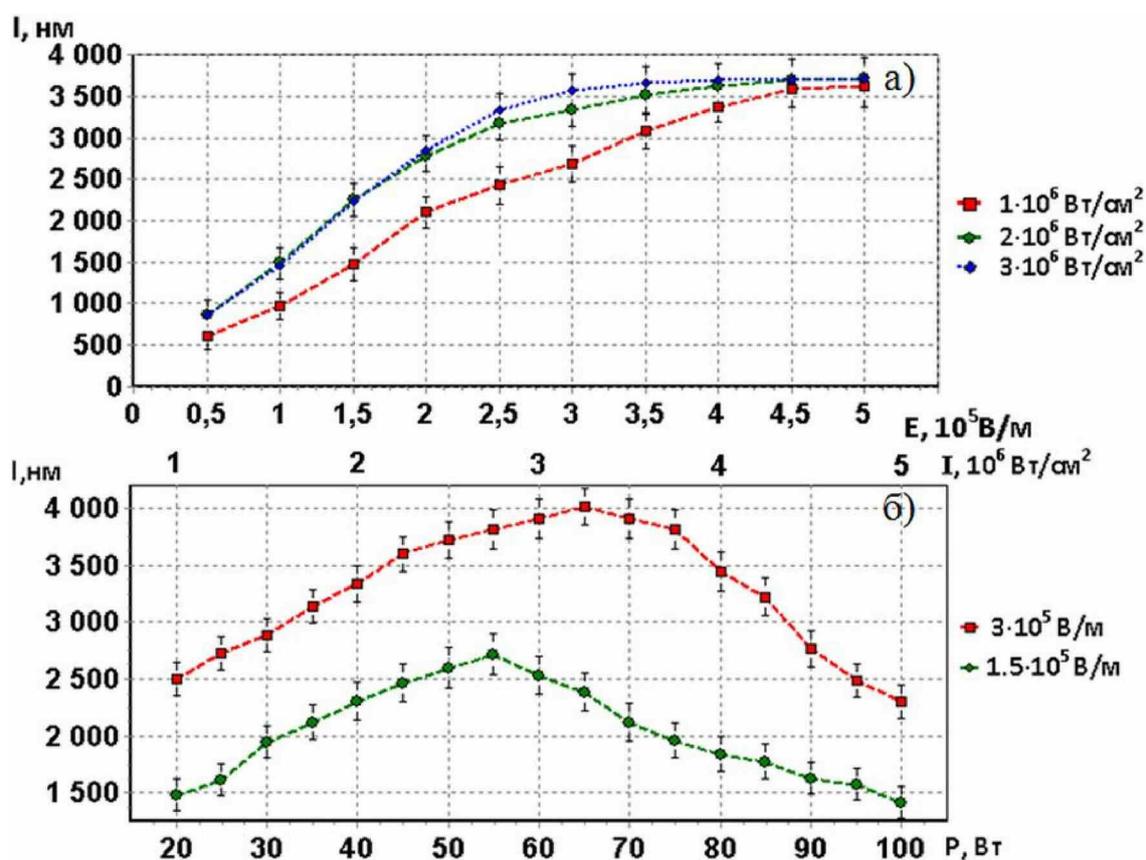


Рис. 7. Зависимости длины формируемых волокон: а) от величины напряженности статического электрического поля E ; б) от мощности лазерного излучения P

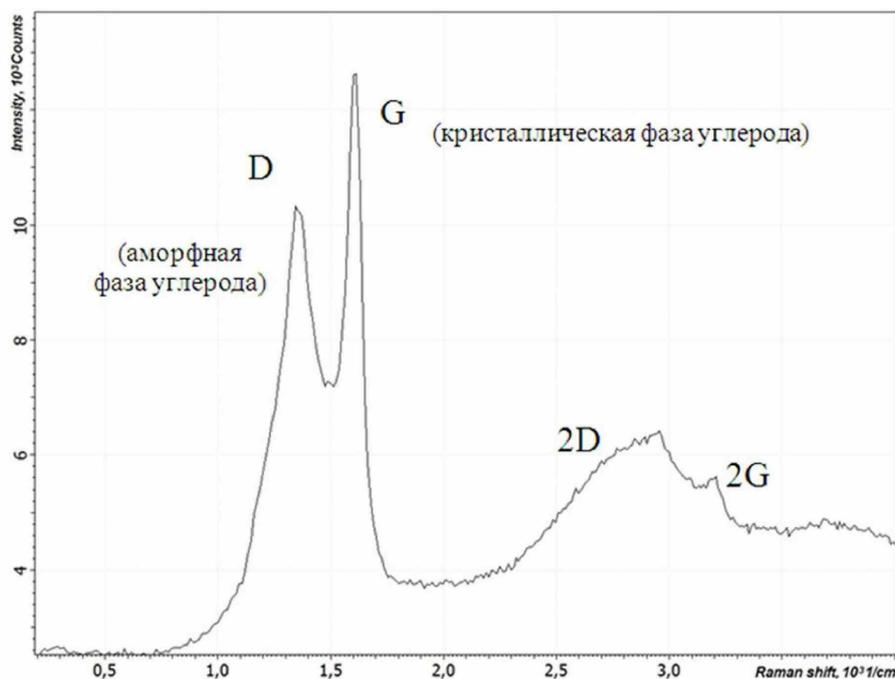


Рис. 8. КР-спектр углеродных нановолокон

Для определения особенностей структуры полученные образцы углеродных нановолокон исследовались методом КР-спектроскопии.

Изображение спектра приведено на рис. 8. Видны две характерные спектральные полосы: одна — с двумя линиями $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 1585 \text{ см}^{-1}$, другая — в области $2500\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$.

Наличие линии вблизи 1585 см^{-1} свидетельствует о синтезе кристаллической фазы углерода (G-линия). Данная линия характерна для графита, графена, углеродных нанотрубок и соответствует колебательной энергии C–C связи [12].

Полоса $1000\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии аморфной фазы (D-линия) [12–14]. Она характерна для большинства углеродосодержащих соединений. Наличие D-линии свидетельствует о наличии аморфной фазы углерода и/или дефектов кристаллической структуры [13].

Полоса $2500\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$ является овертоном двух линий D,G и не несет специфической информации об полученной наноструктуре [14].

Полученные КР-спектры синтезированных наноструктур на поверхности образцов показывают, что происходит образование как упорядоченных углеродных наноструктур (наличие G-линии в спектре), так и формирование аморфной фазы углерода (наличие D-линии в спектре).

Хотя напрямую интенсивность линий не несет информации о количественном соотношении фаз углерода из-за влияния сечения рассеяния (вероятности) для соответствующих G и D-линий. Однако, близкие значения интенсивностей G и D-линий позволяют сделать вывод о сравнимости концентраций аморфного и кристаллического вещества по порядку величины.

Таким образом, проведенные эксперименты демонстрируют дополнительную возможность формирования углеродных волокон. Дальнейшее направление исследований будет связано с возможностью получения коллоидных структур как углерода так и пленок CN_x при лазерном воздействии на графитовые мишени в атмосферном воздухе.

5. Заключение

На основе сканирующей электронной микроскопии и термогравиметрии можно сделать вывод, что алмазоподобные пленки нитрида углерода CN_x состоят из двух фаз: наноструктурной и аморфной. Кратковременная термообработка алмазоподобной пленки на воздухе при 610 К приводит к травлению аморфной фазы и формированию разделенной колонарной наноструктуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке, а также в рамках совместного российско-украинского проекта НАН Украины (№ 0112U004002) и РФФИ (№ 12-02-90419-Укр_а).

Литература

- [1] Нечаев Ю.С. О природе, кинетике и предельных значениях сорбции водорода углеродными наноструктурами. — УФН — 2006. — Т. 176, № 6. — С. 581–610.
- [2] Аракелян С.М., Герке М.Н. и др. Формирование углеродных субмикронных и наноструктур на поверхности холодной подложки при воздействии лазерного излучения на поверхность углеродосодержащих материалов в атмосферном воздухе. — Квантовая электроника. — 2008. — Т. 38, № 1. — С. 73–76.
- [3] Антипов А.А., Аракелян С.М. и др. Лазерный синтез углеродных нановолокон и нанокластеров. — Российские нанотехнологии. — 2011. — Т. 6. — С. 3–4.
- [4] Gago R., Abrasonis G., et al. Fullerenelike arrangements in carbon nitride thin films grown by direct ion beam sputtering. — Appl. Phys. Lett. — 2005. — V. 87. — P. 071901.
- [5] Shalaev R., Ulyanov A., et. al. Noncatalytic synthesis of carbon-nitride nanocolumns by dc magnetron sputtering. — Phys. Status Solidi A. — 2010. — V. 207, No. 10. — P. 2300–2302.
- [6] Alibert F., Durand Drouhin O., et.al. Evolution of the opto-electronic properties of amorphous carbon films as a function of nitrogen incorporation. — Diamond & Related Materials. — 2008. V. 17. — P. 925–930.
- [7] Musso S., Giorcelli M., et.al. Improving macroscopic physical and mechanical properties of thick layers of aligned multiwall carbon nanotubes by annealing treatment. — Diamond and Related Materials. — 2008. — V. 17. — P. 542–547.
- [8] Mori Shinsuke, Suzuki Masaaki. Effect of oxygen and hydrogen addition on the low-temperature synthesis of carbon nanofibers using a low-temperature CO/Ar DC plasma. — Diamond and Related Materials. — 2008. — V. 17. — P. 999–1002.
- [9] Shalaev R.V., Varyukhin V.N., et.al. Influence of intensive etching processes on structure and properties of carbon nitride films. — Functional Materials. — 2008. — V. 15. — P. 580–584.
- [10] Se Yun Kim, Hyun Seok Kim, Saji Augustine, and Jeung Ku Kang. Nanopores in carbon nitride nanotubes: Reversible hydrogen storage sites. — Appl. Phys. Lett. — 2006. — V. 89. — P. 253119–253121.
- [11] Sang Kyu Choi, Kyoung-Yong Chun, Seung-Beck Lee. Selective decoration of silver nanoparticles on the defect sites of single-walled carbon nanotubes. — Diamond & Related Materials. — 2009. — V. 18. — P. 637–641.
- [12] Ferrari A.C., Meyer J.C., et. al. Raman spectrum of grapheme layers. — Phys Rev B. — 2006. — V. 97. — P. 187401.
- [13] Tuinstra F., Koenig J. Raman spectrum of graphite. — J. Chem. Phys. — 1970. — V. 53. — P. 1126
- [14] Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. — Phys. Rev. B. — 2000. — V. 61. — P. 14095.

THE FEATURES OF FORMATION AND MODIFICATION OF NANOSTRUCTURED FILMS OF CARBON NITRIDE

A.M. Prudnikov, A.I. Linnik, R.V. Shalaev, V.V. Rumyantsev,
A.O. Kucherik, A.P. Alodjants, S.M. Arakelian

The aim of this work was obtaining and experimental study of carbon nitride films. By the methods of thermogravimetric analysis (TGA), optical spectroscopy and scanning electron microscopy it was found that diamond-like films CNX consist of two phases: a nanostructured and amorphous. It was discovered that short-term heat treatment of the diamond-like films on air at 610 K results in etching of the amorphous phase and the formation of a divided columnar nanostructures.

Key words: diamond-like films, carbon nitride, thermogravimetric analysis.

A.M. Prudnikov – A.A.Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering of National Academy of Sciences of Ukraine, Donetsk, Ukraine, senior researcher, PhD, prud@fti.dn.ua

A.I. Linnik – A.A.Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering of National Academy of Sciences of Ukraine, Donetsk, Ukraine, senior researcher, PhD, linnikal@mail.ru

R.V. Shalaev – A.A.Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering of National Academy of Sciences of Ukraine, Donetsk, Ukraine, senior researcher, PhD, sharos@fti.dn.ua

V.V. Rumyantsev – A.A.Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering of National Academy of Sciences of Ukraine, Donetsk, Ukraine, head of Physics Technology Department, PhD, Dr Sci, professor, rumyants@teor.fti.ac.donetsk.ua

A.O. Kucherik – Vladimir State University named after A. G. and N. G. Stoletov, Vladimir, Russia.

A.P. Alodjants – Vladimir State University named after A. G. and N. G. Stoletov, Vladimir, Russia, Professor, Doctor of science, associate professor, alexander_ap@list.ru

S.M. Arakelian – Vladimir State University named after A. G. and N. G. Stoletov, Vladimir, Russia, Professor, Doctor of science, arak@vlsu.ru

ФУЛЛЕРЕНОЛ–70-d: СИНТЕЗ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ, ПОЛИТЕРМИЧЕСКАЯ РАСТВОРИМОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

К. Н. Семенов¹, Н. А. Чарыков^{2,3}, А. Е. Пронских¹, В. А. Кескинов^{3,2}

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

²ЗАО «Инновации Ленинградских институтов и предприятий», Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

Разработана методика синтеза водорастворимого производного легкого фуллерена C_{70} — фуллеренола–70-d, полученного методом прямого гомогенно-каталитического окисления C_{70} щелочью. Проведена идентификация фуллеренола–70-d методами электронной спектроскопии, инфракрасной спектроскопии, масс-спектрометрии.

Ключевые слова: фуллеренолы, фазовые равновесия, синтез, идентификация.

1. Введение

Легкие фуллерены (C_{60} и C_{70}) находят в настоящее время широкое применение в самых различных областях науки и техники. Однако, их широкое применение тормозится практически полной несовместимостью легких фуллеренов с водой и водными растворами. Например, истинная растворимость фуллерена C_{60} в воде при 25 °С составляет $1,3 \cdot 10^{-11}$ г/л [1–5], а фуллерена C_{70} в тех же условиях — $1,1 \cdot 10^{-13}$ г/л [5–7]. То же относится и к большинству производных легких фуллеренов [галоген [фтор, хлор, бром и иод], оксо, amino, карбокси и т.п.] — они, как правило, весьма малорастворимы в воде и водных растворах (см., например, [5, 8]). Настоящая работа посвящена разработке методов синтеза и идентификации водорастворимого производного легкого фуллерена C_{70} — названного нами фуллеренолом–70-d. Здесь и далее, под фуллеренолом–70-d будем понимать смешанный фуллеренольный продукт, представляющий собой смесь полигидроксилированных фуллеренов, получаемых прямым гомогенно-каталитическим щелочным окислением второго легкого фуллерена C_{70} , состава $C_{70}(OH)_n$ (индекс «d» в названии «фуллеренол–70-d» означает прямое — «direct» окисление). Как и ранее, для фуллеренолов, получаемых из первого легкого фуллерена C_{60} (см., например, [9]), помимо собственно полигидроксилированных фуллеренов в состав фуллеренола–70-d могут входить и оксогидроксилированные формы типа $C_{70}(OH)_{n1}O_{n2}$.

В отличие от фуллеренолов, отвечающих первому легкому фуллерену C_{60} , в литературе описано значительно меньшее количество методов синтеза фуллеренолов, отвечающих второму легкому фуллерену — C_{70} , (фуллерену–70). Остановимся на них подробнее.

В работе [10] представлен метод синтеза полигидроксилированного производного C_{70} , путем гидролиза полициклосульфированного интермедиата $C_{70}(SO_4)_x$, приводящего к поли-присоединению гидроксильных групп к молекуле C_{70} с образованием фуллеренола $C_{70}(OH)_n$ ($n = 14, 16, 18, 20$). Также авторами работы [10] было сделано предположение, что синтезированные полимеры являются водорастворимыми и могут служить прекурсорами для получения звездообразных полимеров. Недостатком упомянутой работы является

отсутствие данных о стабильности и точной геометрической структуре полученных фуллеренолов, а также отсутствие возможного механизма реакции гидроксирования.

Авторами работы [11] помощью полуэмпирического метода РМЗ были выявлены возможные геометрические изомеры, оценена стабильность, рассчитаны термодинамические характеристики фуллеренолов $C_{70}(OH)_n$ ($n = 14, 16, 18, 20$), полученных в работе [10], и предложен механизм реакции образования фуллеренолов. Также было установлено [11], что наиболее стабильны те гидроксипроизводные, в которых гидроксильные группы локализованы в «экваториальной области» молекулы C_{70} . Это связано с тем, что длина связи С-С в экваториальной области молекулы фуллерена больше, чем в других областях молекулы. Следовательно, гидроксильные группы испытывают меньшее взаимное отталкивание, что и обуславливает большую стабильность. Таким образом, относительная стабильность фуллеренолов возрастает при увеличении числа гидроксильных групп в экваториальной области молекулы C_{70} , а также, при уменьшении числа гидроксильных групп выше и ниже экваториальной области молекулы C_{70} .

Авторами работы [12] были изучены наноконпозиты, полученные включением молекул фуллеренолов $C_{60}(OH)_n$ и $C_{70}(OH)_n$ в гели SiO_2 , SiO_2-TiO_2 , GPTMS- SiO_2 , GPTMS-ATPS, посредством золь-гель метода.

В работе [13] была установлена возможность образования термически стабильных твердофазных материалов, содержащих водорастворимый фуллеренол, а также выявлена возможность использования полученных наноконпозитов в качестве оптических ограничителей. Для синтеза фуллеренола $C_{70}(OH)_n$ был приготовлен раствор индивидуального фуллерена C_{70} в толуоле, после чего реакционную смесь доводили до кипения. После добавления натрия, произошло изменение окраски раствора (раствор стал коричневым), и образовался осадок. После дополнительного кипячения в течение 4 ч, раствор охлаждали и из реакционной смеси удаляли остатки натрия и отгоняли толуол при $600\text{ }^\circ\text{C}$. Полученный осадок гидролизвали и растворяли в дистиллированной воде, в результате образовался коричневый раствор фуллеренола $C_{70}(OH)_{n1}O_{n2}$. Полученный фуллеренол был охарактеризован методами электронной и ИК спектроскопии, а также была изучена его термическая стабильность термогравиметрическим методом.

Авторы работы [14] разработали методику синтеза и охарактеризовали фуллереновые диолы 1,2- $C_{70}(OH)_2$ и 5,6- $C_{70}(OH)_2$ методами ИК, ЯМР, электронной спектроскопии, а также методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Синтез фуллереновых диолов осуществлялся следующим образом: индивидуальный фуллерен C_{70} растворяли в 1,2,4-трихлорбензоле, затем к раствору прибавляли свежеприготовленный раствор RuO_4 в тетрагидрометане. Полученную суспензию перемешивали в течение 3 ч, осадок отфильтровывали. Полученный осадок несколько раз промывали толуолом для удаления следов непрореагировавшего фуллерена, суспензировали в смеси вода-диоксан и добавляли соляную кислоту. Суспензию подвергали ультразвуковой обработке, добавляли толуол, водный слой отделяли, органический слой высушивали над безводным сульфатом натрия, осушитель отфильтровывали, фильтрат упаривали досуха. Полученный коричневый порошок растворяли в смеси толуол-диоксан и очищали методом жидкостной хроматографии (сорбент силикагель, элюент-смесь толуол-диоксан).

2. Синтез фуллеренола-70-d

Нами для синтеза фуллеренола-70 был выбран метод прямого гомогенно-каталитического окисления, который ранее был успешно использован для синтеза его ближайшего аналога — более легкого фуллеренола-60 (или фуллеренола-d) (см., например, [9, 15, 16]),

как несомненно самый простой и доступный из предлагаемых. Насколько известно авторам, такой метод не использовался ранее для синтеза фуллеренолов-70. Для проведения экспериментов использовали индивидуальный фуллерен C_{70} (чистота 99,9%), полученный по методу Кречмера в ЗАО «Инновации Ленинградских Институтов и предприятий» (Санкт-Петербург), бензол, метанол марки «ч.д.а.» («Вектон», Санкт-Петербург), 40%-й водный раствор тетрабутиламмоний гидроксида марки ч.д.а. (Sigma Aldrich). В рамках данной работы нами была разработана следующая методика синтеза фуллеренола $C_{70}(OH)_x$. Первоначально готовили насыщенный раствор фуллерена C_{70} (1 г) в бензоле (500 мл) методом изотермического насыщения при 200 °С в течение 8–10 ч. Равновесное значение растворимости было получено спектрофотометрическим методом на спектрофотометре spесord M-32 (Carl Zeiss) в соответствии с методиками [17–19] и составляло $\approx 1,30 \pm 0,05$ г/л, что в свою очередь хорошо согласуется с литературными данными [19,20]. Затем раствор отфильтровали для удаления нерастворившегося C_{70} , к фильтрату прибавляли 20 мл 50%-го водного раствора гидроксида натрия. Далее к реакционной смеси добавляли по каплям межфазный катализатор (40%-й раствор тетрабутиламмоний гидроксида в воде) при перемешивании до обесцвечивания раствора. Из реакционной смеси в вакууме (0,1 мм рт.ст.) отгоняли бензол в течение нескольких часов. Оставшийся осадок и раствор щелочи перемешивали с дополнительной порцией воды (100 мл) в течение 10 ч. Далее к реакционной смеси прибавляли 200 мл воды для завершения реакции и полученный красноватый раствор отделяли от нерастворившегося осадка на фильтре «Зеленая лента». Фильтрат был сконцентрировали на ротаторном испарителе (0,1 мм рт.ст.) до 50 мл, к остатку прибавляли 150 мл метанола для осаждения образовавшегося фуллеренола. Процедуру переосаждения повторяли три раза, полученный фуллеренол высушивали в вакуумном сушильном шкафу при 40 °С (0,1 мм рт.ст.) в течение 4 ч для удаления следов метанола и бензола. Выход смешанного оксигидроксифуллеренола-70 составил 225 мг (из 1000 мг исходного фуллерена C_{70}). Перевести это значение в отн.% от теоретически возможного не удастся, поскольку полученный продукт представляет собой многокомпонентную смесь полизамещенных продуктов общего состава $C_{70}(OH)_{n1}O_{n2}$ ($n1 \neq n2$). В любом случае, этот выход весьма невелик по сравнению с выходом фуллеренола из фуллерена C_{60} [9,16], получаемого аналогичным методом (1000 мг из 1000 мг исходного фуллерена C_{60}).

3. Оптические фотографии фуллеренола-70-d

На рис. 1 представлены оптические фотографии полученных кристаллов фуллеренола-70-d, снятые с помощью поляризационного микроскопа марки MIN-5 при увеличении в 21 р.

4. Электронные спектры фуллеренола-70-d

Спектр получен с помощью спектрофотометра SPECORD M-32 в кварцевых кюветках «КВ-1» шириной 1 см в области длин волн 200–700 нм. Электронный спектр водного раствора фуллеренола-70-d относительно чистой воды в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра 300–900 нм не имеет каких-либо видимых полос поглощения. В частности, отсутствуют столь характерные для легких фуллеренов и многих их производных в ароматических и неароматических растворителях пики поглощения в области ≈ 472 нм (C_{70}), ≈ 335 нм (C_{60} , C_{70}), 320–330 нм ($C_{60}Br_n$, ($n = 6, 8, 24$)) [21,22]. Это доказывает отсутствие в препарате непрореагировавшего исходного легкого фуллерена C_{70} . Полученные электронные спектры фуллеренола-70-d практически идентичны аналогичным спектрам фуллеренола-d, т.е. полигидроксилированным формам более легкого фуллерена — C_{60} (см., например, работу [16]). Электронный спектр представлен на рис. 2(a).

5. Подчинение растворов фуллеренола-70-d закону Бугера-Ламберта-Бера

Для проверки подчинения растворов фуллеренола-70-d закону Бугера-Ламберта-Бера нами на длине волны 330 нм получена зависимость оптической плотности от объемной концентрации водных растворов $D(C)$ — см., для примера рис. 3. Как видно из рис. 3 во всей области изученных концентраций (оптических плотностей) до $D \approx 2,5$ отн.ед. при $l = 1$ см, наблюдается достаточно строгое выполнение указанного закона, что позволяет проводить количественные спектрофотометрические определения концентраций фуллеренола-d в жидких растворах.

6. Инфракрасные спектры фуллеренола-70-d

Для идентификации полученного фуллеренола-70-d нами на приборе Shimadzu FTIR-8400S были получены ИК-спектры поглощения твердых образцов. В таблетках KBr (высушенным в атмосфере аргона), область частот $400-4400 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3).

Как видно, некоторые характеристические пики поглощения совпадают для фуллеренола-70-d и фуллерена C_{70} . В частности, пики при 2830 ± 1 , 1616 , $1362 \pm 1 \text{ см}^{-1}$, слабо выраженные длинноволновые пики 994 ± 1 , $615 \pm 1 \text{ см}^{-1}$, и коротковолновой триплет 3414 ± 5 , 3475 ± 5 , $3550 \pm 5 \text{ см}^{-1}$. Любопытно, что наблюдаются очень существенные отличия в ИК спектрах, казалось бы, родственных фуллеренола-70-d и фуллеренола-d. В спектре последнего отсутствуют практически все пики, характеристичные одновременно для фуллеренола-70-d и фуллерена C_{70} , зато появляются новые пики при 1448 , 1591 , 1037 см^{-1} . Длинноволновый пик несколько смещается по отношению к вышеупомянутому триплету, 3421 см^{-1} . В целом, можно утверждать, что ИК спектры фуллеренола-70-d вполне информативны и могут быть использованы для идентификации последнего.

7. Масс-спектры фуллеренола-70-d

По аналогии с более легким фуллеренолом-d (отвечающим производным фуллерена C_{60} [9, 16] и синтезированных аналогично) вполне логично было бы предположить, что окисление C_{70} по указанной методике приводит к сложной смеси продуктов. Например, из C_{60} образуется смесь продуктов — полиспиртов — $C_{60}(\text{OH})_n$, окисполиспиртов $C_{60}(\text{OH})_{n1}O_{n2}$ или их солей $C_{60}(\text{OH})_{n1}O_{n2}(\text{ONa})_{n3}$. Для выяснения указанного вопроса нами был снят масс-спектр образца фуллеренола-70-d.

Рассмотрим для примера типичную масс-спектрограмму фуллеренола-d, представленную на рис. 4 (Bruker MICROTOF, ионизация электронная). На рис. 4 хорошо видны



Рис. 1. Фотография кристаллов фуллеренола-70-d (увеличение в 21 раз)

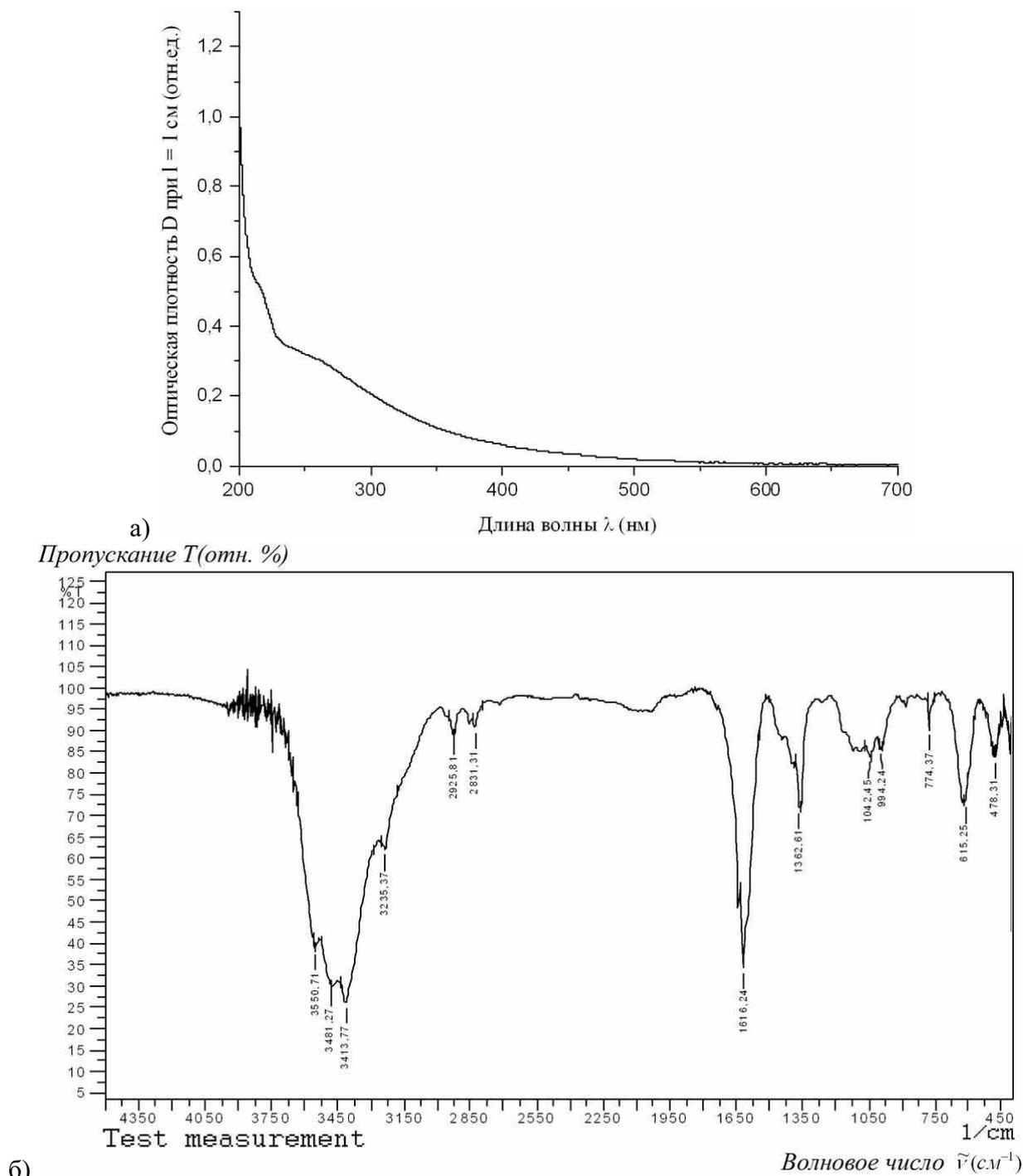


Рис. 2. Электронный – концентрация водного раствора ≈ 77 мг/л (а) и инфракрасный (б) спектры фуллеренола-70-d

масс-спектрометрические пики, отвечающие отношениям образованию «полиспиртов» — $C_{70}(OH)_n$ (причем n варьируется в широких пределах: от $n = 4$ ($m/z = 908$ а.е.), далее к $n = 5$ ($m/z = 925$ а.е.) ... , $n = 10$ ($m/z = 1010$ а.е.) ... , $n = 19$ ($m/z = 1163$ а.е.). На рис. 4 хорошо видны также рефлексы, отвечающие натриевым формам полиспиртов $C_{70}(OH)_{n1}(ONa)_{n2}$, например: $n1 = 7$, $n2 = 1$ ($m/z = 998$ а.е.), $n1 = 8$, $n2 = 2$ ($m/z = 1054$ а.е.) и т.д. Нами сознательно представлен лишь наиболее информативный

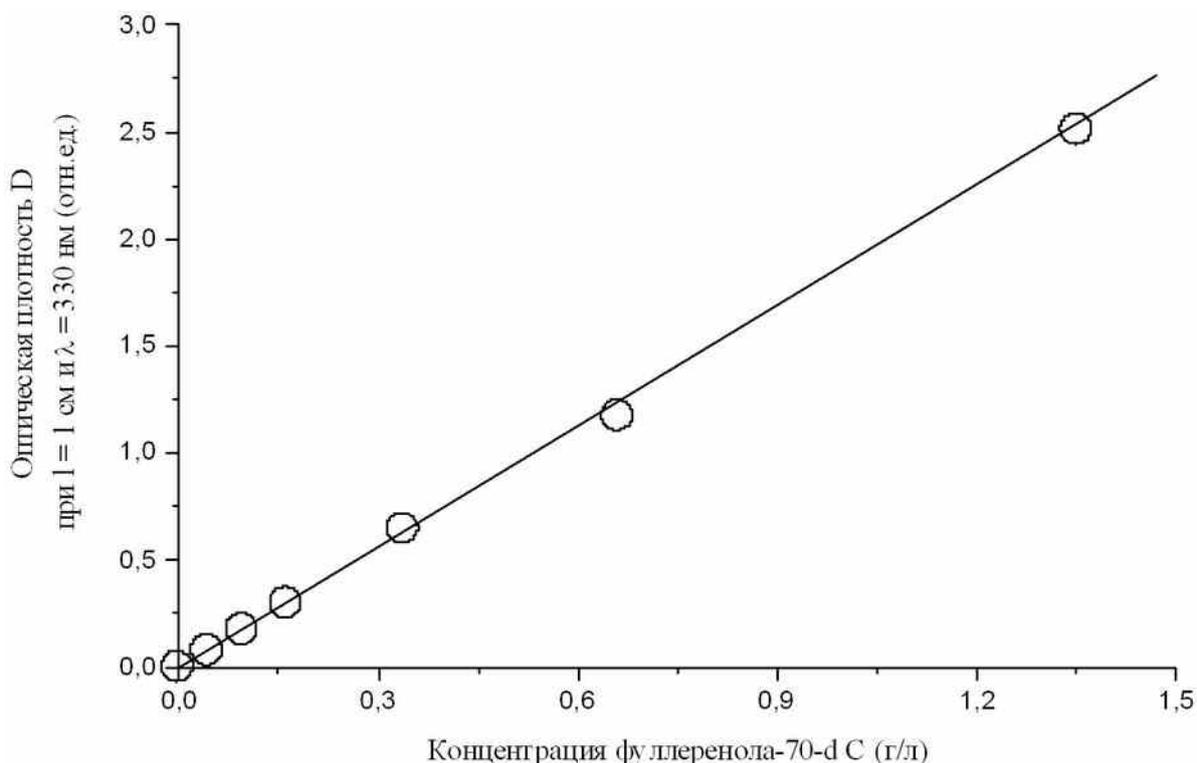


Рис. 3. Подчинение закону Бугера–Ламберта–Бера на длине волны $\lambda = 330$ нм

фрагмент масс спектрограммы $m/z = 900$ – 1200 а.е., поскольку при больших значениях m/z пики имеют слабую интенсивность, а меньшие значения m/z соответствуют деструктивной ионизации фуллеренола-70-d. В частности, интенсивности пиков на рис. 4 представлены в процентах от интенсивности основного пика — при $m/z = 847$ а.е., не представленного на рис. 4., этот пик, естественно невозможно соотнести ни с одной недеструктивно ионизированной формой, образующей фуллеренол-70-d. Тем не менее, мы вполне можем качественно описать полученную смесь продуктов гидроксилирования:

1. В продуктах содержатся «полиспирты» — $C_{70}(OH)_n$ и натриевые формы полиспиртов — $C_{70}(OH)_{n1}(ONa)_{n2}$;
2. В продуктах практически не содержатся «оксиполиспирты» — $C_{70}(OH)_{n1}O_{n2}$ или их соли $C_{70}(OH)_{n1}O_{n2}(ONa)_{n3}$, в отличие от продуктов реакции гидроксилирования фуллерена C_{60} [9, 16, 23], в котором содержались подобные формы;
3. Уровень гидроксилирования в реакциях с C_{70} в целом заметно ниже, чем в случае гидроксилирования C_{60} (сравни $\sum_{i=1}^2 n_i \approx 4 \div 19$ для C_{70} и $\sum_{i=1}^3 n_i \approx 12 \div 34$ для C_{60} [9, 16, 23]);
4. Также, в отличие от масс-спектров фуллеренолов-d, масс-спектры фуллеренолов-70-d при электронегативной ионизации не содержат многозарядных ионов и не подвергаются деструкции при ионизации.

В расчетах везде мы принимали условную молекулярную массу фуллеренола-70-d, равную $M/z = 1044$ а.е., т.е. отвечающей условной формуле фуллеренола-70-d $C_{70}(OH)_{12}$ (сравни с молекулярной массой фуллеренола-d, равной $M/z = 1128$ а.е., т.е. отвечающую условной формуле фуллеренола-d $C_{60}(OH)_{24}$ [9, 16, 23]).

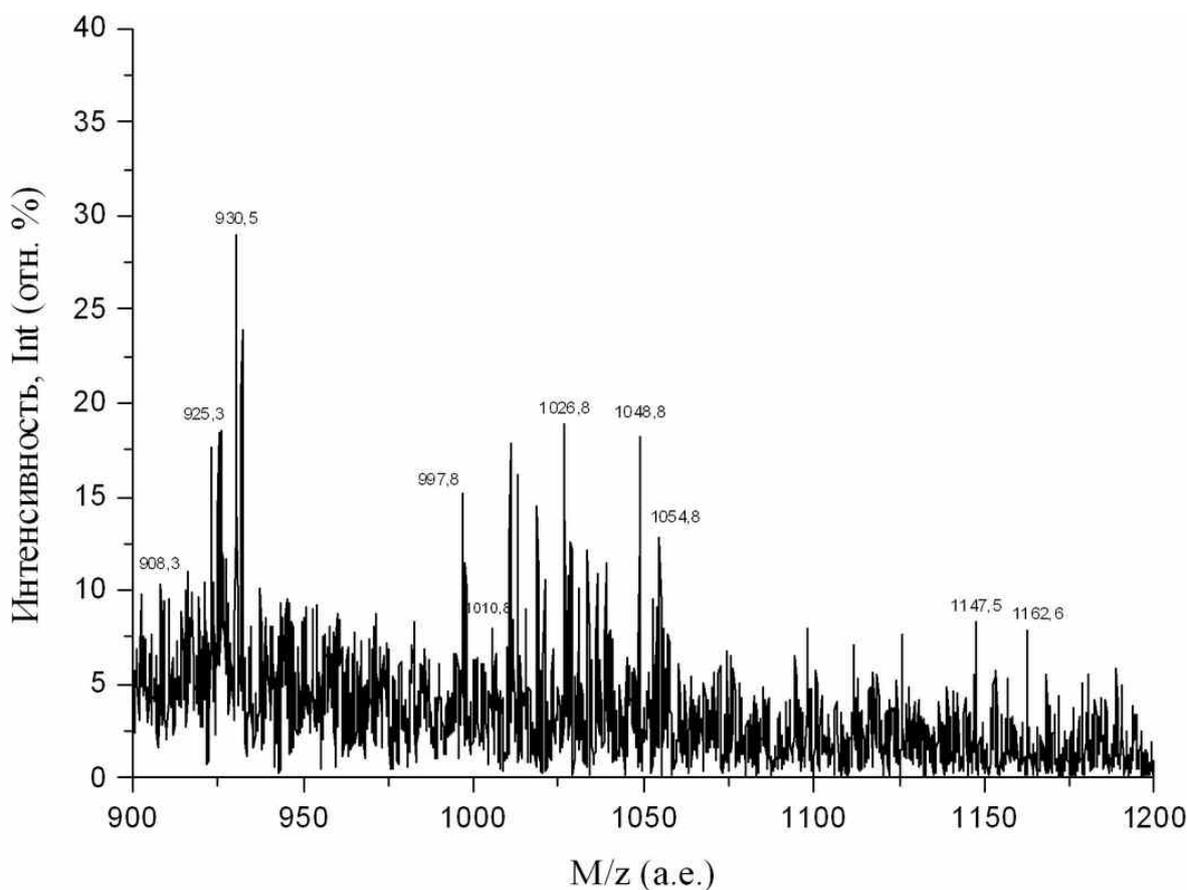


РИС. 4. Масс-спектр фуллеренола–70-d (фрагмент), пояснения в тексте

8. Определение политермической растворимости и плотности растворов фуллеренола–70-d в воде

Методом изотермического насыщения в ампулах нами была изучена растворимость фуллеренола-d в дистиллированной воде при температурах 20–80 °С. Условия насыщения были следующими: время насыщения $t = 120$ мин., температура насыщения поддерживалась с точностью $\pm 0,05$ °С, насыщение производилось в условиях шейкер-термостата при частоте встряхивания $\omega \approx 80$ с⁻¹, анализ на содержание фуллеренола–70-d в водном растворе производился гравиметрическим методом — по изменению массы при упаривании досуха водного раствора фуллеренола при температуре $T \approx 50 \pm 2$ °С и давлении $p = 0,1$ мм.рт.ст.

Полученные в результате экспериментальные данные представлены ниже в Табл. 1 и на Рис. 5.

Измерение зависимости плотности от концентрации водных растворов фуллеренола-d проводилось пикнометрическим методом. В работе использованы кварцевые пикнометры, калибровка объема проведена по дистиллированной воде, точность термостатирования при измерении плотности составляла $\Delta T = \pm 0,1 \div 0,2$ град.

Как видно из рис. 5(a), плотность насыщенных растворов фуллеренола–70-d монотонно возрастает с ростом температуры, причем форма графика зависимости $\rho_{\text{насыщен.}}(T)$ — достаточно сложная — σ -образная. Строго говоря, на вид этой зависимости (с ростом температуры насыщения) одновременно влияют сразу несколько факторов:

- уменьшение плотности растворителя (воды);

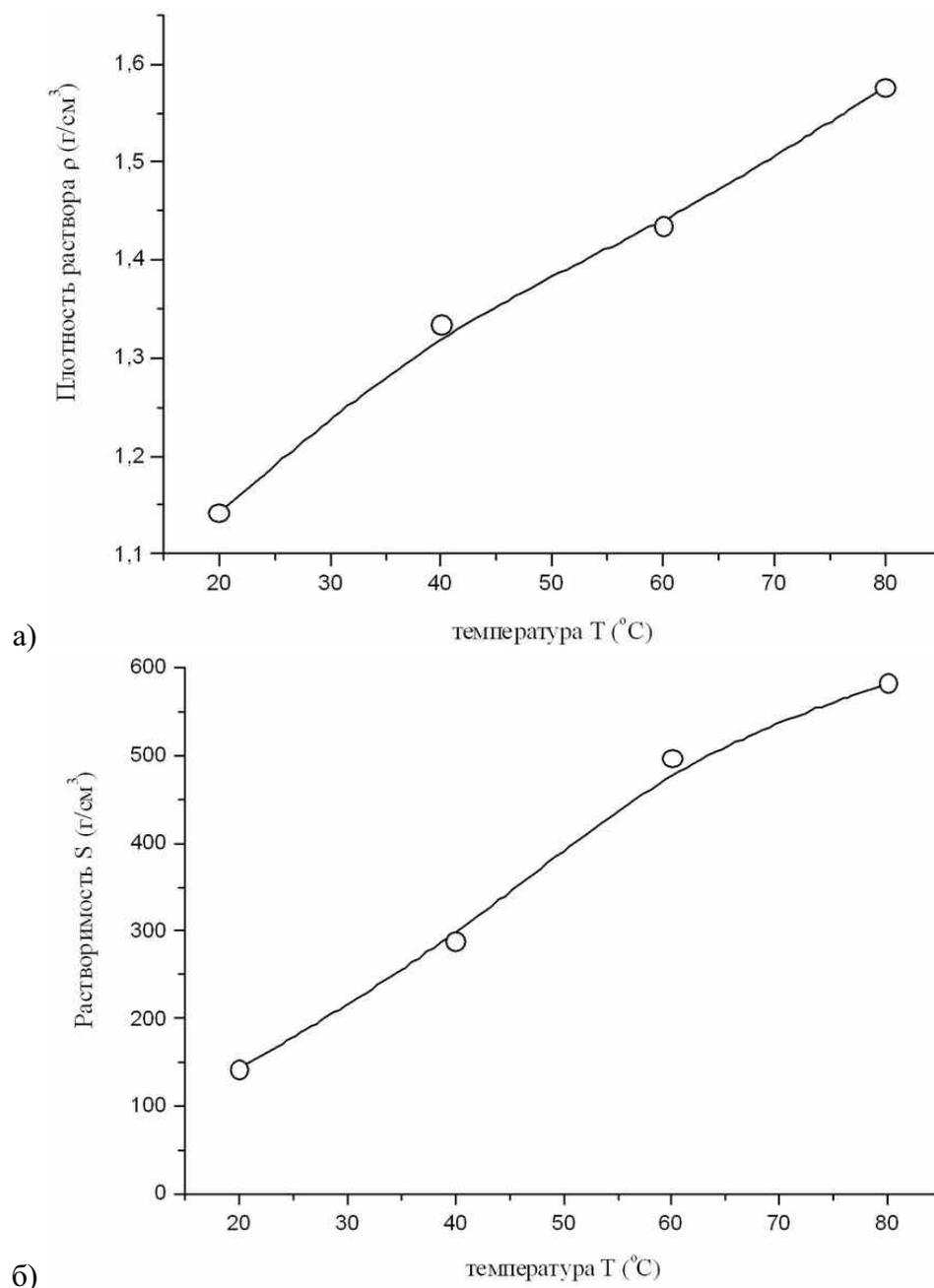


РИС. 5. Зависимость плотности (а) и растворимости (б) насыщенных водных растворов фуллеренола-70-d от температуры

- уменьшение плотности растворенного вещества (фуллеренола-70-d) в любом агрегатном состоянии (каких либо литературных данных о плотности фуллеренола нами не обнаружено, но сам факт отрицательности производной $\partial\rho_{\text{фуллеренол-70-d}}/\partial T$) не вызывает у авторов особых сомнений;
- увеличение растворимости более плотного фуллеренола-70-d в менее плотной воде в значениях массовых концентраций насыщенных растворов (см. рис. 5(б));

ТАБЛИЦА 1. Зависимость растворимости и плотности насыщенных водных растворов фуллеренола-70-d от температуры

Температура, T(°C)	Растворимость S (г/л)	Плотность ρ (г/мл)
20	142,3	1,142
40	287,4	1,334
60	497,0	1,434
80	582,2	1,576

— наконец, ослабление «слабых» физических (в частности, Ван-дер-Ваальсовых) взаимодействий и одновременное усиление химических взаимодействий между молекулами растворителя и растворенного вещества. Так что такой довольно сложный вид зависимости $\rho_{\text{насыщен.}}(T)$ не вызывает у авторов особого удивления.

Как видно из рис. 5(б), растворимость фуллеренола-70-d в воде (S) во всех концентрационных шкалах монотонно возрастает с ростом температуры, причем форма графика зависимости $S(T)$ также сложная — σ -образная. Авторы не видят и в этом факте особенных неожиданностей. Действительно, такой σ -образный температурный ход растворимости на ветви кристаллизации легкого фуллерена (или его сольвата) отнюдь не является уникальным. Например, σ -образный температурный ход растворимости характерен для ветви кристаллизации фуллерена C_{70} в о-ксилоле или для ветвей кристаллизации полуторных сольватов фуллерена C_{60} в α -хлорнафталине и α -бромнафталине (см., например, монографии [24, 25]).

В целом же, можно констатировать, что растворимость фуллеренола-70-d в воде исключительно высока для легких фуллеренов и их производных (например, в шкале г/л она практически соответствует растворимости такой хорошо растворимой соли как галит — NaCl). Более того, растворимость фуллеренола-70-d в воде резко нарастает с ростом температуры выше 60 °C и здесь уже, например, заметно превосходит растворимость галита — NaCl в тех же концентрационных шкалах.

9. Определение показателя преломления (удельной рефракции) водных растворов фуллеренола-d

Зависимость показателя преломления водных растворов фуллеренола-d (n_D^{20}) от концентрации фуллеренола-70-d (C) определялась методом рефрактометрии (см., например, [26]) на рефрактометре Аббе марки ИРФ-454Б2М (пределы измерения в проходящем свете $n_D^{25} = 1,3-1,7$, точность измерения $\Delta n_D^{20} = \pm 0,0001$, точность термостатирования $\Delta T = \pm 0,2$ К). Полученные данные представлены на Рис. 6. Из рисунка видно, что в области разбавленных растворов (до $C \approx 1$ г/л) наблюдается достаточно аномальный, на взгляд авторов ход зависимости $\Delta n_D^{20}(C)$ — последняя практически не зависит от концентрации. Далее, вплоть до очень высоких концентраций ($C \approx 1 \div 40$ г/л) наблюдается нелинейный вогнутый монотонный рост функции $\Delta n_D^{20}(C)$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 11-08-00219-а, 12-03-31380 – mol_a), при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации ФЦП ГК № 16.740.11.0658 от 02.06.2011 г.

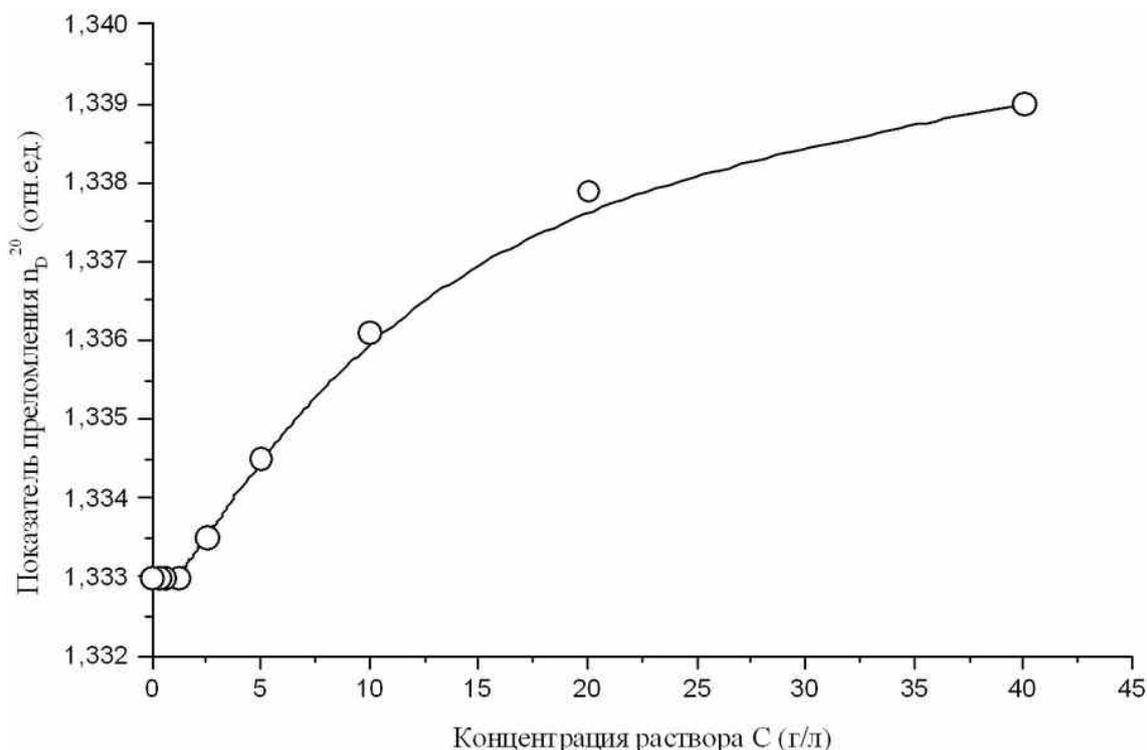


РИС. 6. Зависимость показателя преломления водных растворов n_D^{20} фуллеренола-70-d от концентрации фуллеренола-70-d в водных растворах при 20 °С

Литература

- [1] Piotrovskii L.B., Kiselev O.I. Fullerenes in biology. — Rostok, Saint-Petersburg, 2006. — 334 p.
- [2] Heymann D. Solubility of C₆₀ in alcohols and alkanes // Carbon. — 1996. — V. 34, No. 5. — P. 627–631.
- [3] Beck M. T., Mandi G. Solubility of C₆₀ // Fullerene Sci. Technol. — 1997. — V. 5, No. 2. — P. 291–310.
- [4] Korobov M. V., Smith A. L. Solubility of fullerenes. — JOHN WILEY & SONS, New York, 2000. — 53 p.
- [5] Semenov K.N., Charykov N.A., et al. Solubility of light fullerenes in organic solvents // J. Chem. Eng. Data. — 2010. — V. 55, No. 1. — P. 13–36.
- [6] Heymann D. Solubility of fullerenes C₆₀ and C₇₀ in seven normal alcohols and their deduced solubility in water // Fullerene Sci. Technol. — 1996. — V. 4, No. 3. — P. 509–515.
- [7] Heymann D. Solubility of fullerenes C₆₀ and C₇₀ in water // Lunar and Planetary Science. — 1996. — V. 27. — P. 543–544.
- [8] Semenov K.N., Charykov N.A., et al. Solubility of bromofullerenes C₆₀Br_n (n = 6, 8, 24) in aqueous-ethanolic mixtures at 25 °C // Rus. J. Appl. Chem. — 2010. — V. 83, No. 6. — P. 997–1000.
- [9] Gracheva I. E., Moshnikov V. A., et al. Nanostructured materials obtained under conditions of hierarchical self-assembly and modified by derivative forms of fullerenes // J. Non-Crystalline Solids. — 2012. — V. 358, No. 2. — P. 433–439.
- [10] Chen B.H., Huang J.P., et al. Synthesis of octadecahydroxylated C₇₀ // Synth. Comm. — 1998. — V. 28, No. 19. — P. 3515–3525.
- [11] Wang B.C., Wang H.W., et al. Theoretical studies of C₇₀(OH)_n (n = 14, 16, 18 and 20) fullereneols // J. Mol. Structure (Theochem). — 2002. — V. 581. — P. 177–186.
- [12] Xia H., Jiang Z., et al. Fullereneol-containing materials derived by sol-gel processing // J. Mater. Sci. Technol. — 2004. — V. 20, No. 5. — P. 555–557.
- [13] Chiang L.Y., Wang L.Y., et al. Efficient synthesis of polyhydroxylated fullerene derivatives via hydrolysis of polycyclosulfated precursors // J. Org. Chem. — 1994. — V. 59, No. 14. — P. 3960–3968.
- [14] Meier M.S., Kiegiel J. Preparation and Characterization of the Fullerene Diols 1,2-C₆₀(OH)₂, 1,2-C₇₀(OH)₂, and 5,6-C₇₀(OH)₂ // Org. Lett. — 2001. — V. 3, No. 11. — P. 1717–1719.

- [15] Li J., Takeuchi A., et al. C₆₀ fullerol formation catalysed by quaternary ammonium hydroxides // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1993. — V. 23. — P. 1784–1785.
- [16] Semenov K.N., Keskinov V.A., Charykov N.A. Fullerol synthesis and identification properties of the fullerol water solutions // *J. Chem. Eng. Data.* — 2011. — V. 56, No. 2. — P. 230–239.
- [17] Ponomarev A.N., Yudovich M.E., Charykov N.A. Some features of analysis of solutions of fullerenes C₆₀ and C₇₀ by their absorption spectra // *Opt. a. Spectr.* — 2000. — V. 88, No. 2. — P. 230–232.
- [18] Semenov K.N., Charykov N.A., Arapov O.V. Temperature dependence of the light fullerenes solubility in natural oils and animal fats // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* — 2009. — V. 17, No. 3. — P. 230–248.
- [19] Semenov K.N., Charykov N.A., et al. Solubility of light fullerenes in organic solvents // *J. Chem. Eng. Data.* — 2010. — V. 55, No. 1. — P. 13–36.
- [20] Sivaraman N., Dhamodaran R., et al. Solubility of C₇₀ in organic solvents // *Fullerene Sci. Technol.* — 1994. — V. 2, No. 3. — P. 233–246.
- [21] Semenov K.N., Charykov N.A., Axel'rod B.M. Temperature dependence of solubility of individual light fullerenes and industrial fullerene mixture in 1-chloronaphthalene and 1-bromonaphthalene // *J. Chem. Eng. Data.* — 2010. — V. 55, No. 7. — P. 2373–2378.
- [22] Semenov K.N., Letenko D.G., et al. Solubility of bromine derivatives of C₆₀Br_n fullerene in α-chloro and α-Bromonaphthalene in the temperature range 10–60 °C // *Russ. J. Phys. Chem. A.* — 2011. — V. 85, No. 1. — P. 62–67.
- [23] Semenov K.N., Letenko D.G., et al. Synthesis and identification of fullerol prepared by the direct oxidation route // *Russ. J. Appl. Chem.* — 2010. — V. 83, No. 12. — P. 2076–2080.
- [24] Semenov K., Charykov N. Solubility of light fullerenes and their derivatives — LAMBERT Academic Publishing, Germany, 2011. — 237 p.
- [25] Semenov K.N., Charykov N.A. Chapter in *Handbook on Fullerene: Synthesis, Properties and Applications. Phase Equilibria in Fullerene – Containing Systems.* — Nova Sciences Publishers, New York, 2011. — 567 p.
- [26] Ioffe B.V. *Refractometric methods in chemistry.* — Khimiya, Leningrad, 1983. — 243 p.

FULLERENOL-70-D: SYNTHESIS, IDENTIFICATION, POLYTHERMAL SOLUBILITY AND DENSITY OF WATER SOLUTIONS

K.N. Semenov, N.A. Charykov, A.E. Pronskih, V.A. Keskinov

The method of the water-soluble fullereneol-70-d derivative synthesis using homogeneous -catalytic oxidizing of the individual C_{70} by alkali was developed. The identification of the fullereneol-70-d was performed using electronic spectroscopy, infrared spectroscopy and mass-spectrometry methods.

Key words: fullereneol, phase equilibria, synthesis, identification.

K.N. Semenov – Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia, Assistant Professor, PhD, semenov1986@yandex.ru.

N.A. Charykov – Saint-Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, Russia, Professor, Doctor of Science, ncharykov@yandex.ru.

A.E. Pronskih – Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia, student, pronskih.a@mail.ru.

V.A. Keskinov – Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, Russia, associated professor, PhD, docent, keskinov@mail.ru.

SUMMARIES

ON THE ISSUE OF INTERPOLATION APPROXIMATION POLYNOMIAL CONSTRUCTION

V. D. Lukyanov

Interpolation approximation polynomial which solves the problem of data approximation by least squares method was built. Its values coincide with the given values at certain points. Beam curves data approximation problem was solved with interpolation approximation polynomial by the selection of the best common points. The examples of finding the interpolation approximation polynomial were given.

Keywords: polynomial, interpolation, approximation, least squares method, interpolation approximation polynomial, beam curves.

V.D. Lukyanov – JSC Avangard, Saint Petersburg, Russia, professor, D.Sc., lukyanovvd@rambler.ru.

ON INFINITE NUMBER OF NEGATIVE EIGENVALUES OF THE FRIEDRICHS MODEL

Yu.Kh. Eshkabilov

The discrete spectrum of a self-adjoint operator in the framework of the Friedrichs model with a positive symmetrical kernel is studied in this paper. Sufficient conditions for the existence of infinite number of negative eigenvalues in the framework of the Friedrichs model are described.

Keywords: Friedrichs model, spectra, essential spectrum, discrete spectrum.

Yu.Kh. Eshkabilov – National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Tashkent, Uzbekistan, mechanical-mathematical faculty, Doctor of sciences in physics and mathematics, professor, yusup62@mail.ru

BLEACHING PROCESS OF DIFPHEN NANOCOMPOSITE STUDIED WITH THE USE OF LED LIGHT SOURCES

O.V. Andreeva, S.A. Didenko, O.V. Bandyuk, A.V. Obrezkov

The bleaching process of samples of the polymer recording material «Difphen» has been studied. Material Difphen is developed for the purpose of the volume holography. It was proposed to characterize the bleaching process conducted under different conditions, using two parameters that determine how transmittance of samples depends on time of bleaching.

Keywords: recording medium for volume holography, nanocomposites, photobleaching, LED light sources.

O.V. Andreeva – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, Department of Photonics and Optical Informatics, associate professor, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Research Fellow, olga_andreeva@mail.ru

S.A. Didenko – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, Student, Bachelor of technique and technology, didenkostas@yandex.ru

O.V. Bandyuk – Lumex Instruments, Research Fellow, Bandyuk@yandex.ru

A.V. Obrezkov – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, Student, Master of technique and technology, obrezkovand@gmail.com

INVESTIGATION OF THE ELECTRON-PHONON INTERACTION IN STRUCTURES INAs/AlSb IN QUANTIZATION MAGNETIC FIELDS REGIME

M.M. Afanasova, V.A. Stepanov, M.A. Korgavchikov

Study of transverse magnetoresistance oscillations $\rho_{xx}(B)$ were performed for InAs/AlSb samples with different doping level at temperatures $T = (4 \div 28)K$. Based on test of magnetic field dependence amplitude $\rho_{xx}(B)$ the formation dynamic of Landau quantization destruction was established. The components of the electron-electron and the electron-phonon interactions were marked out and the relaxation time $\tau_q(\tau_{ee}, \tau_{ph})$ was evaluated. On the base of physical model of electron interaction the role of electron-phonon relaxation was revealed as a factor, which stabilizes the process of Landau quantization destruction. Experimental nonlinear dependence $\tau_q(T)$ is explained by electron scattering by piezoelectric and deformation potential of acoustic phonons and channels competition inter-(intra-) subband scattering. Parametric dependence of quantum relaxation time from the magnetic field $\tau_q \propto B^{-0.6}$ was established.

Keywords: 2D electron gas, relaxation time, electron-phonon interaction, magnetoresistance.

M.M. Afanasova – Ryazan State University named after S.A. Esenin, Ryazan, Russia, senior staff scientist, doctor of physical and mathematical Sciences, m.afanasova@rsu.edu.ru

V.A. Stepanov – Ryazan State University named after S.A. Esenin, Ryazan, Russia, professor, doctor of physical and mathematical Sciences, v.stepanov@rsu.edu.ru

M.A. Korgavchikov – Ryazan State University named after S.A. Esenin, Ryazan, Russia, Engineer, m.korgavchikov@rsu.edu.ru

THE STOCHASTIC FOUNDATION OF THE NANOPARTICLE KINETIC DESCRIPTION BY DIFFERENTIAL EQUATIONS WITH FRACTIONAL DERIVATIVES

A.M. Basharov

The paper has been aimed at reviewing the basic concepts of fractional analysis, and typical general kinetic cases of localized open systems giving rise to applying the equations with fractional derivatives.

Keywords: open systems, transport processes and relaxation, subordinated processes and Levy processes, stochastic differential equations.

A.M. Basharov – PhD, Senior Researcher of NRC “Kurchatov Institute”, Center of Fundamental Research; associate professor of Moscow Institute of Physics and Technology, Department of Nanotechnologies and Informatics, Subdepartment of Mathematics and Mathematical Methods of Physics, basharov@gmail.com

INTERATOMIC INTERACTION IN BBC METALS

V.E. Zalizniak

Parameters of interatomic potential for 10 bcc metals are presented in this paper. The potential is based on the embedded atom method (V.E. Zalizniak, O.A. Zolotov. Universal interatomic potential for pure metals. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics* 2012, v. 3(1), p.76). Parameters are determined empirically by fitting to the equilibrium lattice constant, sublimation energy, vacancy formation energy and elastic constants.

Keywords: interatomic potential, embedded atom method.

V.E. Zalizniak – Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia, Associate Professor, PhD, vzalizniak@sfu-kras.ru

ADIABATIC AND VERTICAL IONIZATION POTENTIALS OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES

I.K. Petrushenko, N.A. Ivanov

Vertical and adiabatic ionization potentials of a model of single-wall carbon nanotubes (SWNT) were calculated by the DFT method. The changes of ionization potentials of structures with various lengths and diameters were analyzed. Geometry changes of SWNTs with various lengths upon ionization were revealed.

Keywords: SWNT, ionization potential, DFT, BP86.

I.K. Petrushenko – Irkutsk State Technical University, Physical and Technical Institute, Irkutsk, Russia, leading engineer, PhD in chemistry, igor.petrushenko@istu.edu

N.A. Ivanov – Irkutsk State Technical University, Physical and Technical Institute, Irkutsk, Director, PhD in physics, professor, ivnik@istu.edu

THERMOSTABLE CATALYSTS FOR OXIDATION OF HYDROGEN BASED ON ZrO₂-Al₂O₃ NANOCOMPOSITE

O.V. Almjasheva, A.Yu. Postnov, N.V. Maltseva, E.A. Vlasov

The catalytic properties of nanocomposite materials based on ZrO₂-Al₂O₃ system in a wide range of temperatures and thermal cycling conditions were investigated. It is shown that the catalyst is comparable with the best industrial Pt / Pd catalyst for the oxidation of hydrogen, and is better in some aspects.

Key words: Nanoparticles, nanocomposites, catalysis, catalytic activity, ZrO₂, Al₂O₃.

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

A.Yu. Postnov – Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia, Associate professor, Ph.D. in Technics, ap1804@yandex.ru

N.V. Maltseva – Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia, Associate professor, Ph.D. in Chemistry.

E.A. Vlasov – Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia, Professor, Ph.D. in Chemistry.

FULLERENE SOOT, PRODUCED BY ELECTRIC ARCH

E.A. Gruzinskaya, V.A. Keskinov, M.V. Keskinova, K.N. Semenov, N.A. Charykov

In the brief thematic review authors represent the main characteristics of the fullerene soot, produced by the method of electric arch – sum content and fractional composition of fullerenes in the soot. These characteristics of fullerene soot directly depend on the type of the solvent, chosen for the analysis of the fullerene containing probes.

Keywords: nanoparticles, fullerenes, fullerene (fullerene containing) soot, electric arch synthesis.

E.A. Gruzinskaya – Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia, post graduate, gruzinskayae@mail.ru

V.A. Keskinov – Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, Russia, associated professor, Ph.D, keskinov@mail.ru

M.V. Keskinova – Saint Petersburg Joint Stock Company “Innovations of Leningrad Institutes and Enterprises”, Saint Petersburg, Russia, research associate, keskinova@mail.ru

K.N. Semenov – Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia, assistant professor, Ph.D, semenov1986@yandex.ru

N.A. Charykov – Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, Russia, professor, Ph.D., ncharykov@yandex.ru

NANOSTRUCTURED MATERIALS ON THE BASIS OF CADMIUM SULFIDE

M.A. Jafarov, E.F. Nasirov

The photoluminescence properties of the porous Si films nanostructured by CdS particles ($d = 3.0\text{nm}$) have been investigated. It is shown that the deposition of CdS nanoparticles on the surface of porous Si leads to a shift of the photoluminescence spectrum of the nanoparticles, covered with superficially active agent, in short-wave area. It is established that a violation of the integrity of the shell of CdS nanoparticles from superficially active agent leads to the formation of at least two fractions of nanoparticles with different sizes. Well resolved bands of a photoluminescence with maximums of 480 and 530 nanometers. correspond to these fractions.

Keywords: nanoparticles, porous Si, photoluminescence.

M.A. Jafarov – Baku State University, Baku, Azerbaijan, Prof., Department “Physics of Semiconductors”, maarif.jafarov@mail.ru.

E.F. Nasirov – Baku State University, Baku, Azerbaijan, Ph.D.

FORMATION OF THE COMPLEXLY ORGANIZED NANOSTRUCTURES BASED ON THE $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ SYSTEM

S.A. Kirillova, V.I. Almjashv

The results of investigation of the influence of heat treatment parameters on the complexly organized structures formation in the $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ system are presented. It is shown that the spinodal decomposition mechanism of the liquid phases is a general nature and can be used to create materials with hierarchical organization of structure elements. Examples and ways of the nanoscale elements formation are given.

Keywords: complexly organized nanostructure, spinodal decomposition, phase diagram, solid solutions, silicon dioxide, titanium dioxide, iron oxides.

S.A. Kirillova – St. Petersburg Electrotechnical University “LETI”, assistant, refractory-sveta@mail.ru

V.I. Almjashv – St. Petersburg Electrotechnical University “LETI”, assistant, vac@mail.ru

MAGNETIC CHARACTERISTICS OF MgFe_2O_4 -CONTAINING NANOPOWDERS PREPARED BY THE HYDROTHERMAL METHOD

A.A. Komlev, A.S. Semenova

MgFe_2O_4 -containing nanopowders were synthesized by the hydrothermal method. Phase composition and particle size were estimated by XRD analysis and by the electronic microscopy. Magnetic properties measurements showed the formed MgFe_2O_4 nanoparticles are in superparamagnetic state. The saturation magnetization is determined, $M_S = 8.7\text{ emu/g}$.

Keywords: hydrothermal synthesis, spinel, nanoparticles, magnetic susceptibility, saturation magnetization, superparamagnetism.

A.A. Komlev – Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, Russia, Junior Researcher, brain86@bk.ru

A.S. Semenova – Institute of Solid State Chemistry of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia, Engineer, Semenova@ihim.uran.ru

IMPEDANCE SPECTROSCOPY OF POLYCRYSTALLINE MATERIALS BASED ON THE AURIVILLIUS PHASE SYSTEM $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-BiFeO}_3$

N.A. Lomanova, V.V. Gusarov

The thickness effect of perovskite-like blocks Aurivillius phases $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ on their electrical properties were investigated. It is shown that there exists the change in the conductivity of the Aurivillius phases for certain thicknesses of perovskite-like blocks, which correspond to a sharp decrease in their stability.

Keywords: oxides; the Aurivillius phases; nanosized perovskite-like layers; electrical properties; impedance spectroscopy.

N.A. Lomanova – Ioffe Physical Technical Institute, Saint Petersburg, Russia, researcher, natus@hotbox.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

RESEARCH OF CHEMICAL SYNTHESIS OF NANOPARTICLES OF GOLD AND COLOR TRANSFORMATIONS ACCOMPANYING IT

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

A method of chemical synthesis of colloidal gold is investigated. Original dependences of average volume of particles on their concentration in solution are assumed. Stability of the turned-out colloidal gold was investigated – transmission and absorption ranges are measured. Also comparisons of the sizes of the particles measured on a nanosizer and the scanning electronic microscope were carried out.

Keywords: colloidal gold, superficial plasmonic resonance, chemical synthesis, Frensa method.

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

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

A.V. Alfimov – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, student, bachelor, Alfimov.anton@gmail.com.

E.M. Aryslanova – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, student, bachelor, Elizabeth.aryslanova@gmail.com.

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

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

THE FEATURES OF FORMATION AND MODIFICATION OF NANOSTRUCTURED FILMS OF CARBON NITRIDE

A.M. Prudnikov, A.I. Linnik, R.V. Shalaev, V.V. Rummyantsev,
A.O. Kucherik, A.P. Alodjants, S.M. Arakelian

The aim of this work was obtaining and experimental study of carbon nitride films. By the methods of thermogravimetric analysis (TGA), optical spectroscopy and scanning electron microscopy it was found that diamond-like films CNX consist of two phases: a nanostructured and amorphous. It was discovered that short-term heat treatment of the diamond-like films on air at 610 K results in etching of the amorphous phase and the formation of a divided columnar nanostructures.

Keywords: diamond-like films, carbon nitride, thermogravimetric analysis.

A.M. Prudnikov – A.A. Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering of National Academy of Sciences of Ukraine, Donetsk, Ukraine, senior researcher, PhD, prud@fti.dn.ua

A.I. Linnik – A.A. Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering of National Academy of Sciences of Ukraine, Donetsk, Ukraine, senior researcher, PhD, linnikal@mail.ru

R.V. Shalaev – A.A. Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering of National Academy of Sciences of Ukraine, Donetsk, Ukraine, senior researcher, PhD, sharos@fti.dn.ua

V.V. Rummyantsev – A.A. Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering of National Academy of Sciences of Ukraine, Donetsk, Ukraine, head of Physics Technology Department, PhD, Dr Sci, professor, rummyants@teor.fti.ac.donetsk.ua

A.O. Kucherik – Vladimir State University named after A. G. and N. G. Stoletov, Vladimir, Russia.

A.P. Alodjants – Vladimir State University named after A. G. and N. G. Stoletov, Vladimir, Russia, Professor, Doctor of science, associate professor, alexander_ap@list.ru

S.M. Arakelian – Vladimir State University named after A. G. and N. G. Stoletov, Vladimir, Russia, Professor, Doctor of science, arak@vlsu.ru

FULLERENOL-70-D: SYNTHESIS, IDENTIFICATION, POLYTHERMAL SOLUBILITY AND DENSITY OF WATER SOLUTIONS

K.N. Semenov, N.A. Charykov, A.E. Pronskih, V.A. Keskinov

The method of the water-soluble fullereneol-70-d derivative synthesis using homogeneous catalytic oxidizing of the individual C₇₀ by alkali was developed. The identification of the fullereneol-70-d was performed using electronic spectroscopy, infrared spectroscopy and mass-spectrometry methods.

Keywords: fullereneol, phase equilibria, synthesis, identification.

K.N. Semenov – Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia, Assistant Professor, PhD, semenov1986@yandex.ru.

N.A. Charykov – Saint-Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, Russia, Professor, Doctor of Science, ncharykov@yandex.ru.

A.E. Pronskih – Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia, student, pronskih.a@mail.ru.

V.A. Keskinov – Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, Russia, associated professor, PhD, docent, keskinov@mail.ru.



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 типографии «Фалкон Принт»

Адрес: 197101, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Пушкарская, 54

Подписка на журнал НФХМ

На 2013 год подписка осуществляется через ОАО Агентство «Роспечать»

Подписной индекс 57385 в каталоге «Издания органов научно-технической информации»